

Kata Milić

Kemija IV



Zagreb, akademska godina 2010./2011.
www.pripreme-pomak.hr

Polaznik

Nakladnik

Pomak, Zagreb 1. Ferensćica 45
tel.: 01/24 50 904, 01/24 52 809
mtel.: +385 (91) 513 6794
www.pripreme-pomak.hr

Za nakladnika

Branko Lemac

Dizajn ovitka

minimum d.o.o.

© Pomak, Zagreb, 2009.

Intelektualno je vlasništvo, poput svakog drugog vlasništva, neotuđivo, zakonom zaštićeno i mora se poštovati (NN 167/03). Nijedan dio ove skripte ne smije se preslikavati ni umnažati na bilo koji način, bez pismenog dopuštenja nakladnika. Skripta služi isključivo za internu uporabu na tečajevima koji se, u okviru Priprema **Pomak**, održavaju kao pripreme za polaganje ispita iz kemije na Državnoj maturi.

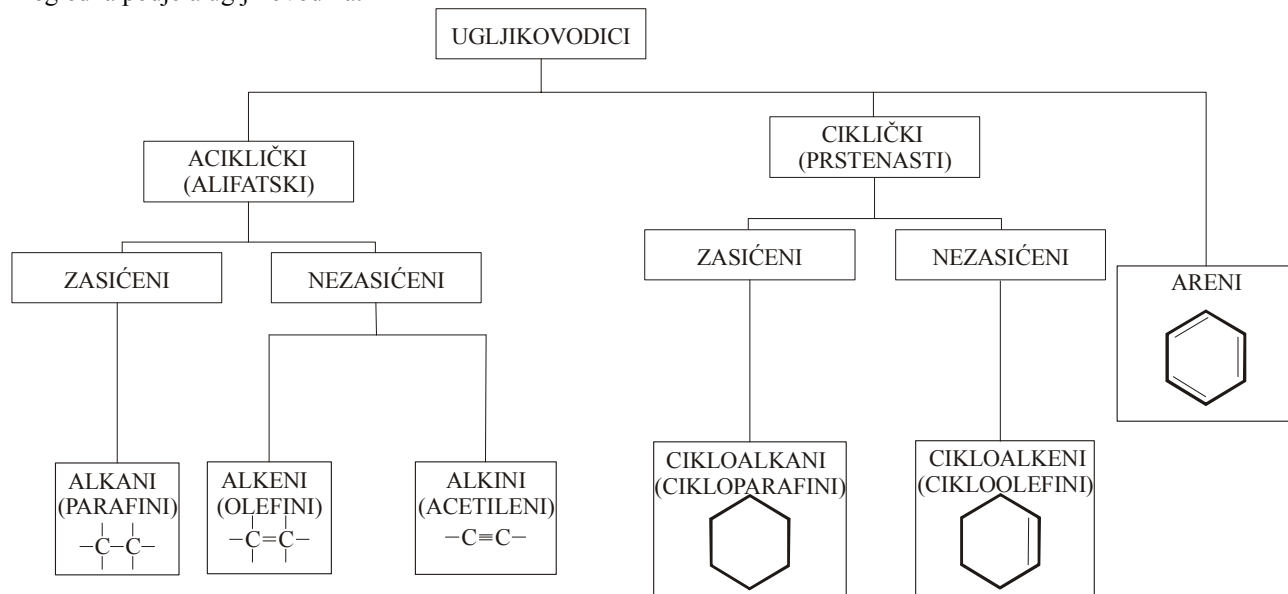
ORGANSKA KEMIJA (kemija ugljikovih spojeva)

Svi organski spojevi sadrže C – otuda naziv kemija ugljikovih spojeva. C-atomi se povezuju u LANČASTE (ACIKLIČKE ILI ALIFATSKE) i PRSTENASTE (CIKLIČKE).

UGLJKOVODICI (CH)

C – četverovalentan u svim organskim spojevima.

Pregledna podjela ugljikovodika:



ALKANI (PARAFINI)

Opća formula homolognog niza C_nH_{2n+2} , n = broj C atoma.

HIBRIDIZACIJA sp^3 , sigma veza - σ - vrlo čvrsta kovalentna veza.

DULJINA C-C iznosi 154 pm=0.154 nm.

HOMOLOGNI NIZ: spojevi sličnih kemijskih svojstava koji se međusobno razlikuju za METILENSKU SKUPINU $-CH_2-$.

FORMULE: empirijske, molekularne, strukturne, kondenzirane strukturne, Newmanove projekcijske formule, VEZNE CRTICE.

VALENTNI KUT u alkana je 109.5° .

OBLIK MOLEKULE: TETRAEDAR.

KONFORMACIJE alkana: različiti oblici molekula koje su posljedica ROTACIJE oko jednostruke kovalentne veze. Najstabilniji oblik zove se KONFORMER.

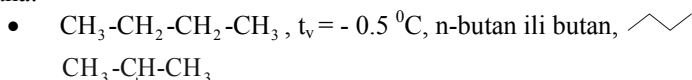
STRUKTURNI ILI KONSTITUCIJSKI IZOMERI: spojevi ISTE molekulske ali različite strukturne formule.

Broj C-atoma	Broj izomera
CH ₄ metan	1
C ₂ H ₆ etan	1
C ₃ H ₈ propan	1
C ₄ H ₁₀ butan	2
C ₅ H ₁₂ pentan	3
C ₆ H ₁₄ heksan	5
C ₇ H ₁₆ heptan	9
C ₈ H ₁₈ oktan	18
C ₉ H ₂₀ nonan	35
C ₁₀ H ₂₂ dekan	75
C ₂₀ H ₄₂ eikosan	366319

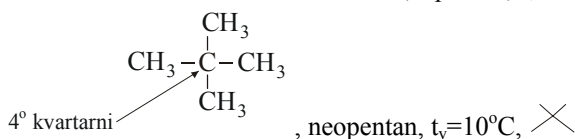
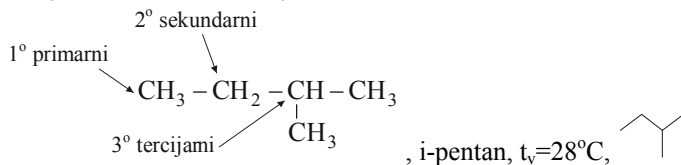
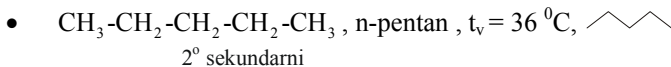
$-CH_2-$ je metilenska skupina

Izomeri:

a) butana:



b) pentana:



Razgranati ugljikovodici uvijek imaju NIŽE t_v od ravnih sa istim brojem C atoma, zbog slabijih Van der Waalsovih sila. Ugljikovodici su NEPOLARNI spojevi.

ALKILI - $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

U imenu imaju nastavak -il.

CH_3 - metil

CH_3CH_2 - etil

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ - propil

$\begin{array}{c} \text{2}^\circ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ i-propil ili sec-propil

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ - butil

$\begin{array}{c} \text{2}^\circ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ sec-butil

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ i-butil (od i-butana)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ terc-butil (ili $(\text{CH}_3)_3\text{C}$)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - pentil

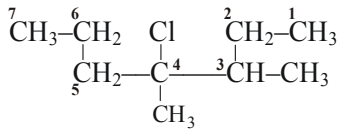
1° je primarni C atom, vezan s jednim C-atomom

2° je sekundarni C atom, vezan s dva C-atoma

3° je tercijarni C atom, vezan s tri C-atoma

4° je kvartarni C atom, vezan je s četiri C-atoma

NOMENKLATURA (NAZIVLJE) – prema IUPAC



1. Najdulji lanac ima 7 C-atoma.
2. Osnovni naziv alkana je HEPTAN.
3. Supstituenti metil i klor.
4. Položaj: na 4. C-atomu klor, na 3. i 4. C-atomu dvije metilne skupine.
5. Poredati supstituente po abecedi.

Ime alkana: 4-klor-3,4-dimetilheptan.

Ovakav postupak vrijedi uz potrebna proširenja i za ostale skupine organskih spojeva.

FIZIKALNA SVOJSTVA ALKANA:

-ovise o broju C-atoma

-agregatno stanje: C₁ - 4 plinovi

C₅ - 16 tekućine

C₁₇ - C₂₀ čvrsto

-talište t_i i vrelište t_v nerazgranatih alkana je VIŠE od razgranatih alkana istog broja C-atoma zbog jače privlačne Van der Waalsove sile

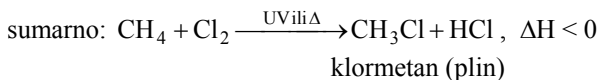
-NEPOLARNE su $\mu = 0$

-NETOPLJIVI u H₂O (dipol $\mu > 0$) i ne miješa se sa H₂O

KEMIJSKA SVOJSTVA ALKANA:

Nereaktivni, teško stupaju u kemijsku reakciju, nemaju funkcionalnu skupinu, funkcionalne skupine su jedino vodikovi atomi.

A. SUPSTITUCIJA:

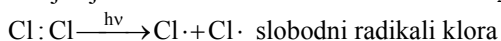


-mogu nastati i CH₂Cl₂ diklormetan ili metilenklorid, CHCl₃ – triklormetan (KLOROFORM), CC₄ tetraklormetan CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄ – TEKUĆINE, lako hlapljive!

MEHANIZAM – SLOBODNIH RADIKALA

Kloriranje CH₄ – 3 stupnja:

1. inicijacija – HOMOLITIČKO CIJEPANJE Cl₂, nastaju slobodni radikali



2. lančana reakcija -
$$\begin{cases} \text{CH}_4 + \text{Cl} \cdot \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{HCl} - \text{metilni radikal} \\ \text{CH}_3 \cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl} \cdot \end{cases}$$

3. završetak (determinacija) -
$$\begin{cases} \text{Cl} \cdot + \text{Cl} \cdot \rightarrow \text{Cl}_2 \\ \text{CH}_3 \cdot + \text{Cl} \cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \\ \text{CH}_3 \cdot + \text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3 \end{cases}$$

HOMOLITIČKO CIJEPANJE (HOMOLIZA) – proces u kojem se cijepa kovalentna veza i svaki atom dobiva 1e⁻, nastaju SLOBODNI RADIKALI, nestabilne (reaktivne) čestice.

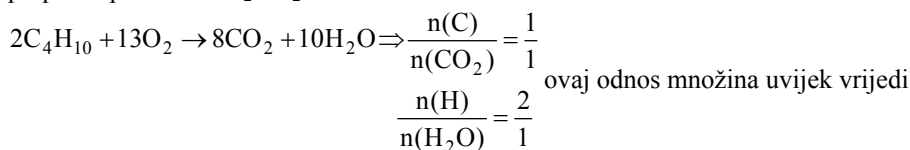
A : B → A · + B · slobodni radikali

HETEROLITIČKO CIJEPANJE (HETEROLIZA) – nastaju ioni.

A : B → A⁺ + B⁻ kation i anion

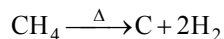
B. GORENJE ALKANA – OKSIDACIJA

a) potpuno: produkti CO₂ i H₂O

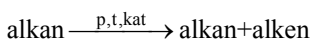
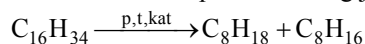


C. PIROLIZA – termička disocijacija bez kisika

PRODUKTI: elementarne tvari C i H₂



D. KREKIRANJE – produkti su ugljikovodici niže M_r.



DOBIVANJE ALKANA

1. Iz prirodnih izvora
2. Frakciona destilacija nafte – razdvajanje na temelju različitog t_v

Zadatak Spojevi 2-metilheptan, 2,2-dimetliheksan, 2,2,4-trimetilpentan jesu IZOMERI:

- a) heksana
- b) heptana
- c) oktana
- d) nonana

Zadatak Koliko se izomernih monoklorbutana može dobiti kloriranjem 2-metilbutana pri t=300°C:

- a) jedan
- b) dva
- c) tri
- d) četiri
- e) pet

HALOGENALKANI (ALKILHALOGENIDI)

Alkilhalogenidi su spojevi koji sadrže: jedan ili više atoma halogenih elemenata, kovalentno vezani na atom C.

Opća formula: R^{δ+} – X^{δ-}

R – alkil

X – izlazna skupina; X = F, Cl, Br, I

Oblik – tetraedar.

Hibridizacija sp³.



Polarna veza

NAZIVLJE ALKILHALOGENIDA

CH₃ – Cl - klormetan – plin, ili metil-klorid

CH₃ – F - fluormetan – plin, ili metilfluorid

Br – CH₂ – CH₂ – CH₂ – CH₂ – Cl - 1-brom-4-klorbutan

CHCl₃ – triklorometan ili KLOROFORM, lakohlapljiva tekućina

CH₂Cl₂ – diklorometan ili metilen-klorid, lakohlapljiva tekućina

CCl₄ – tetraklorometan, lakohlapljiva tekućina

FIZIKALNA SVOJSTVA ALKILHALOGENIDA

Većinom bezbojne tekućine, ρ veći od ρ vode. S vodom se ne miješaju. Što je više halogena zapaljivost je manja.

Dobro otapaju organske spojeve.

KEMIJSKA SVOJSTVA ALKILHALOGENIDA

Za razliku od alkana koji teško reagiraju alkilhalogenidi LAKO reagiraju s različitim reagensima.

MEHANIZAM – NUKLEOFILNA SUSPSTITUCIJA

Reakcije se zbivaju sa nukleofilom.

NUKLEOFILI – reagensi bogati s e⁻: NH₃, H₂O ili negativno nabijene čestice: Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, dvostruka veza ima svojstvo nukleofila.

ELEKTROFILNI – reagensi siromašni s e⁻: BeCl₂, AlCl₃ (odstupanje od okteta) ili pozitivno nabijeni ioni: H⁺, Br⁺ (bromonijev ion), Cl⁺ (kloronijev ion), NO₂⁺ (nitronijev ion), Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ ...

OSNOVNE VRSTE REAKCIJA:

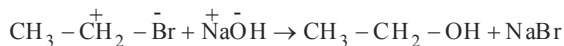
-NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (ZAMJENA)

-ELIMINACIJA (IZDVAJANJE)

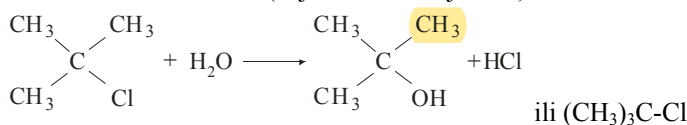
1. NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (nukleofil zamjenjuje izlaznu skupinu)

Reakcije s:

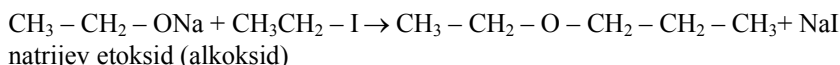
a) metalnim hidroksidima → ALKOHOLI



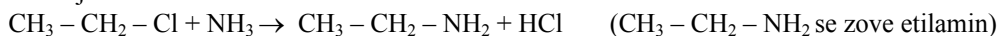
b) vodom → ALKOHOLI (najlakše na tercijskim)



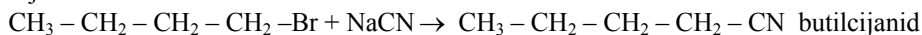
c) alkoksidima → ETERI



d) amonijakom → AMINI



e) cijanidima → NITRILI R - C≡N:



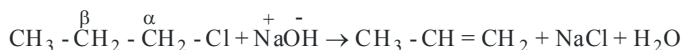
2. ELIMINACIJSKE REAKCIJE ALKILHALOGENIDA

Produkti su alkeni.

Reagensi su isti kao kod supstitucije, isti su i UVJETI.

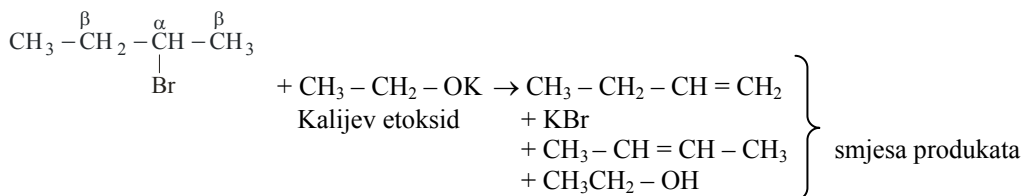
Reakcije s:

a) hidroksidima



Nukleofil napada vodikov atom u β-položaju (susjedni C-atom) i spaja se s VODIKOM. Izlazna skupina veže se s elektrofilom.

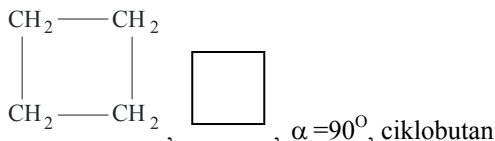
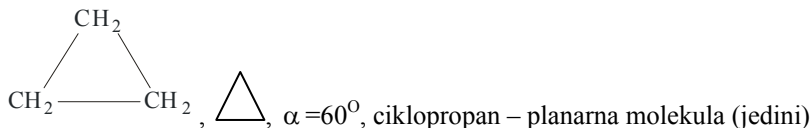
b) alkoksidima

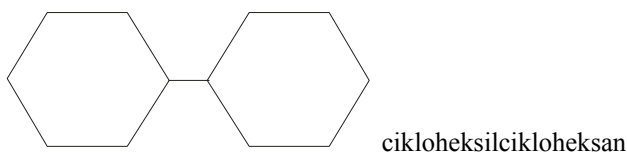
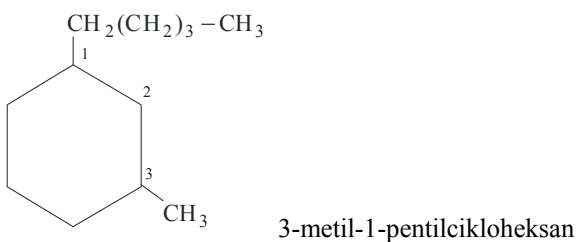
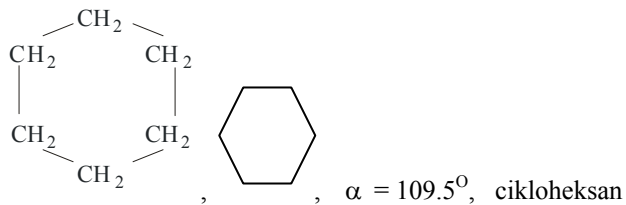
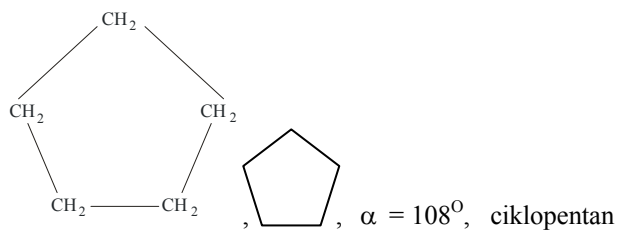


CIKLOALKANI (CIKLOPARAFINI)

Opća formula: C_nH_{2n}

Nazivlje cikloalkana:





KONFORMACIJE CIKLOALKANA – KONFORMACIJSKI STEREOIZOMERI

Različiti oblici molekula zovu se konformacije.

Konformacije cikloheksana: STOLIČASTA ili SEDLASTA – STABILNIJA i KONFORMACIJE ČAMCA ILI KOLIJEVKASTA KONFORMACIJA.

Mogu prelaziti jedna u drugu.

FIZIKALNA SVOJSTVA CIKLOALKANA – slična svojstvima alkana.

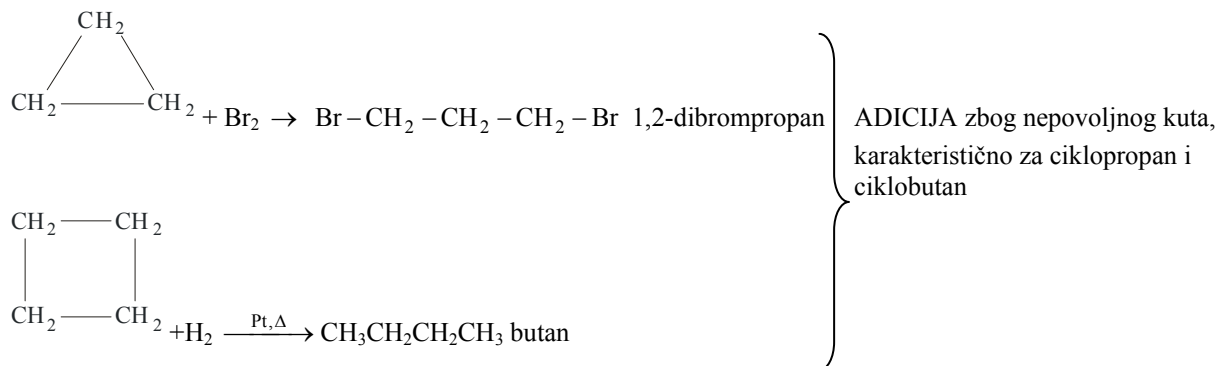
Vrelište raste porastom M_r , kao i o obliku molekule.

Talište ovisi o OBLIKU molekule tj. o mogućnosti boljeg ili lošijeg slaganja. Bolje slaganje, više talište.

Vrelišta i tališta cikloalkana VIŠA su od vrelišta i tališta alkana sa istim brojem ugljikovih atoma.

KEMIJSKA SVOJSTVA CIKLOALKANA

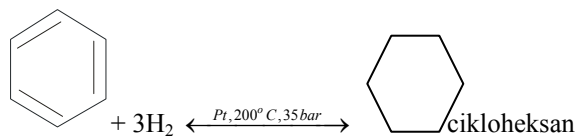
Neki članovi I TO CIKLOPROPAN I CIKLOBUTAN ZBOG VELIKE NAPETOSTI, zbog nepovoljnog kuta podliježu ADICIJI reakcijama koje su karakteristične za alkane.



OSTALI cikloalkani pokazuju reakcije supstitucije i gorenje.

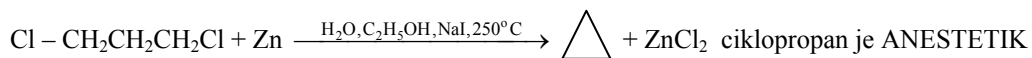
DOBIVANJE CIKLOALKANA

a) iz benzena hidrogeniziranjem



Reakcija može biti reverzibilna, dehidrogenacijom iz cikloheksana može se dobiti benzen.

b) iz dihalogenalkana (eliminacija)



ALKENI (OLEFINI)

Opća formula C_nH_{2n} (kao kod cikloalkana)

Cikloalkani i alkeni s istim brojem C-atoma su IZOMERI.

DULJINA $C=C$ je $134 \text{ pm} = 0.134 \text{ nm}$ (kraća od jednostruke).



PLANARNA molekula

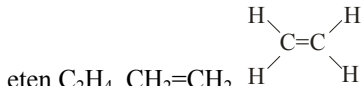
HIBRIDIZACIJA sp^2 , sadrži σ i π vezu (slabija od σ).

Valentni kut je 120° .

ROTACIJA OKO DVOSTRUKE VEZE NIJE MOGUĆA (PUCA).

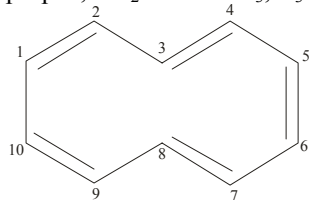
NAZIVLJE ALKENA

NASTAVAK -EN doda se na korijen ugljikovodika.



eten C_2H_4 , $CH_2=CH_2$,

propen, $CH_2=CH-CH_3$, C_3H_6



1,3,5,7,9-ciklodekapentaen

Buten, C_4H_8 ,

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ 1-buten

$CH_3-CH=CH-CH_3$ 2-buten

$CH=C-CH_3$



2-metilpropen (metilpropen)

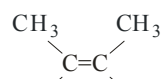
IZOMERI BUTENA!!!

STEREOIZOMETRIJA ALKENA

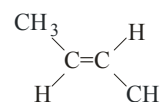
Stereoizomeri su spojevi s istim slijedom kovalentno vezanih atoma, a različitim rasporedom tih atoma.

Stereoizomeri su CIS i TRANS izomeri – RAZLIKUJU SE PO FIZIKALNIM SVOJSTVIMA.

Zadatak Prikaži stereoizomere 2-butena!



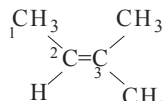
cis-2-buten, $t_f = -139^\circ C$, $t_v = 3.7^\circ C$



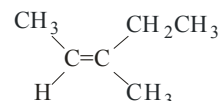
trans-2-buten, $t_f = -106^\circ C$, $t_v = 0.9^\circ C$

CIS – položaj – prioritetne skupine na istoj strani ravnine

TRANS – položaj – prioritetne skupine na različitoj strani ravnine



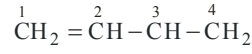
trans-3-metil-2-penten



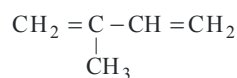
cis-3-metil-2-penten (prioritetne skupine CH_3 i CH_2CH_3 na istoj strani ravnine – veći Mr)

AKO JE DVOSTRUKA VEZA NA KRAJU LANCA ALKEN NEMA stereoizomere npr. 1-buten, 1-heksen.

DIENI – alkeni s 2 dvostruke veze

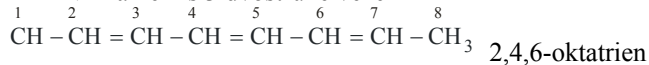


1,3-butadien



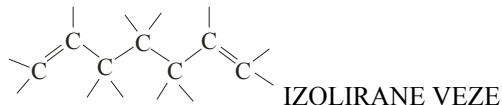
2-metil-1,3-butadien (IZOPREN)

TRIENI – alkeni s 3 dvostruke veze



POLIENI – alkeni s više dvostrukih veza, različitog rasporeda

>C=C< KUMULIRANE dvostruke veze – SPOJEVI SE ZOVU KUMULENI ILI ALENI

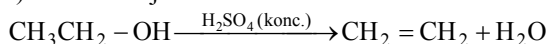


FIZIKALNA SVOJSTVA ALKENA

Prva tri člana ove skupine na sobnoj temperaturi su plinovi. T_v i t_r RASTU s porastom broja C-atoma (Mr).

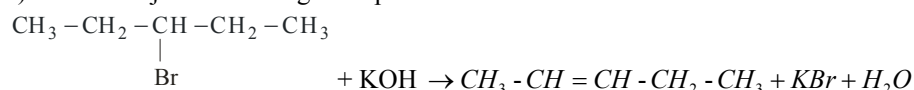
DOBIVANJE ALKENA – u laboratoriju najčešće eliminacijom

a) eliminacija vode iz alkohola

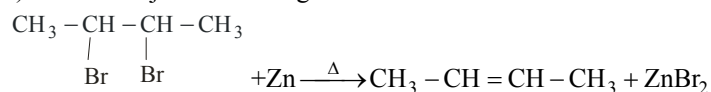


Etanol

b) eliminacija iz alkilhalogenida pomoću baze



c) eliminacija iz alkilhalogenida s Zn – reducens



KEMIJSKA SVOJSTVA ALKENA

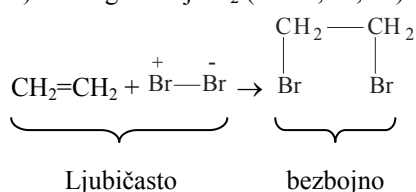
VRLO REAKTIVNI ZBOG SLABE π VEZE. Dvostruka veza ima svojstvo nukleofila.

REAGENSI: HALOGENOOVODICI HX, halogeni elementi X_2 , alken, ozon O_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , voda, KMnO_4 – oksdans. H_2 – reducens.

PROCES – ELEKTROFILNA ADICIJA – puca π veza.

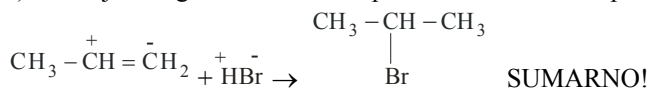
ADICIJA – elektrofilna

a) halogeniranje X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

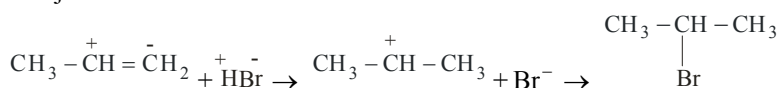


TEST REAKCIJA – bromiranjem se može dokazati postojanje dvostruke veze – promjena boje otopine.

b) adicija halogenovodika HX – prema Markovnikovu pravilu – VODIK ide tamo gdje ga ima više.



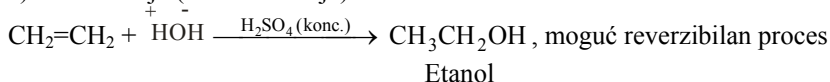
MEHANIZAM: Proces teče u dva stupnja, nastaje KARBOKATION tj. čestica koja na ugljiku ima pozitivan naboj.



KARBOKATION – kratkoživuća čestica – INTERMEDIJER

NE MOŽE nastati 1-bromopropan.

c) hidratacija (hidroksiliranje)



FIZIKALNA SVOJSTVA ALKINA

Talište, vrelište i gustoća nerazgranatih alkina SU VIŠA nego kod alkana i alkana istog broja C-atoma. T_v raste porastom Mr.

Etin (C_2H_2), propin (C_3H_4) i butin (C_4H_6) su PLINOVI.

KEMIJSKA SVOJSTVA ALKINA

VRLO REAKTIVNI. Mogu vezati dvije molekule reagensa. Proces teče u DVA STUPNJA.

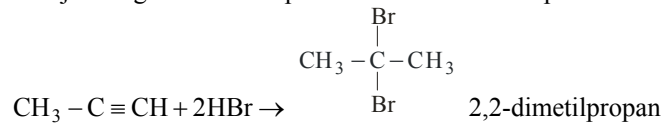
REAKCIJE:

– ADICIJA NA TROSTRUKU VEZU

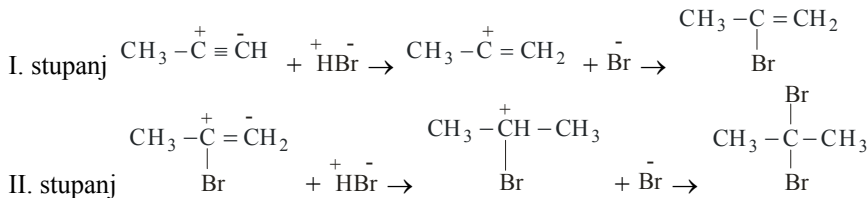
– SUPSTITUCIJA vodika djelovanjem jakih baza, nastaju ACETILIDI

1. ADICIJA – kao i za alkene

a) adicija halogenovodika – prema Markovnikovom pravilu

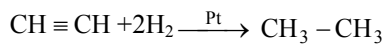


MEHANIZAM:

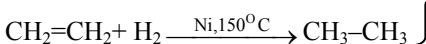
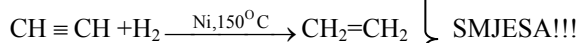


b) hidrogeniranje – BITAN izbor KATALIZATORA!!

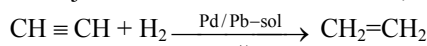
I. Pt – uvijek nastaje alkan



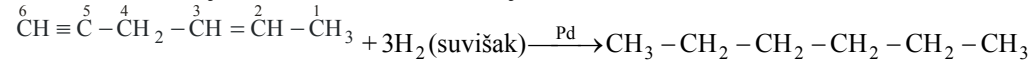
II. Ni – nastaje smjesa alkana i alkena



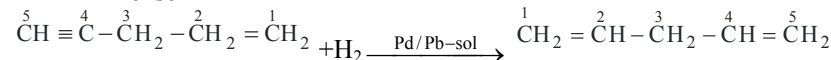
III. Pd – djelomično inaktiviran s Pb-soli, adicija teče do ALKENA



⇒ Ako nema Pb-soli i ako je vodik u SUVIŠKU reakcija teče do ALKANA.



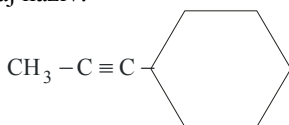
4-heksen-1-in



1-penten-4-in

1,4-pentadien

Zadatak: Daj naziv:



a)

b) $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$

Zadatak: Napiši formule:

a) 3-penten-1-in

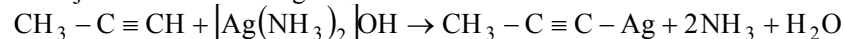
b) 1-penten-4-in

2. SUPSTITUCIJA → nastaju acetilidi

ACETILIDI – ionski spojevi – nastaju supstitucijom vodika metalom.

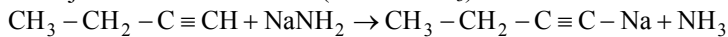
TROSTRUKA veza mora biti na kraju lanca. Eksplozivni su.

a) reakcija s Tollensovim reagensom

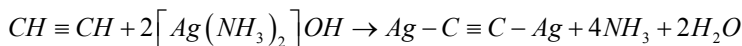
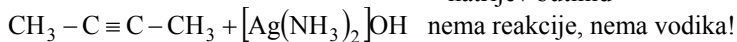


srebrov propinid – talog

b) reakcija s metalnim amidima (derivati NH_3)



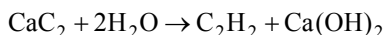
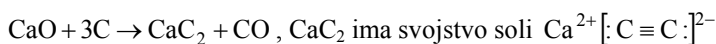
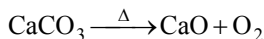
natrijev butinid



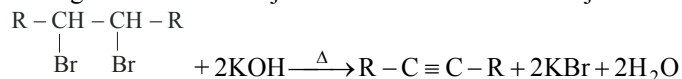
srebrov etinid – žuti vrlo eksplozivni talog – komarac može izazvati eksploziju

Ag_2C_2 – ionski spoj!!!

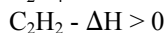
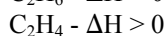
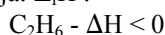
DOBIVANJE ETINA IZ CaCO_3



ALKINI se mogu dobiti eliminacijom iz dibromalkana sa rastaljenim KOH, koji služi kao baza.



Entalpija stvaranja: $\Delta_f H$:

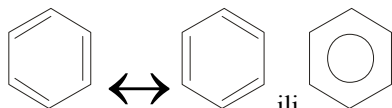


ARENI (AROMATSKI UGLJIKOVODICI)

Areni – nezasićeni ugljikovodici koji su po kemijskom sastavu BITNO drugačiji od drugih dosada obrađenih nezasićenih ugljikovodika.

Aromatičnost znači stabilnost – posljedica delokaliziranih π -elektrona.

PREDSTAVNIK BENZEN C_6H_6 .



Struktura (Kekule):

Duljina veze C–C iznosi $140 \text{ pm} = 0.140 \text{ nm}$.

KUT je 120° .

HIBRIDIZACIJA sp^2 .

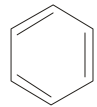
PLANARNA MOLEKULA

BENZEN je bezbojna tekućina, ne miješa se s vodom jer je kao i svi ugljikovodici nepolaran.

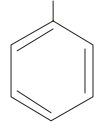
VRELIŠTE – niže od 100°C (80°C), manje gustoće od vode, gori svijetlećim čadavim plamenom.

Pare C_6H_6 su vrlo EKSPLOZIVNE, 1.5% do 8%.

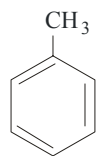
NAZIVLJE ARENA



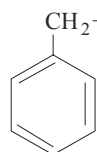
C_6H_6 benzen



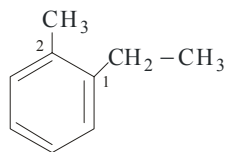
C_6H_5 fenil



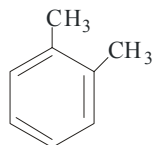
metilbenzen, toluen – trivijalno



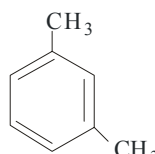
benzil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$



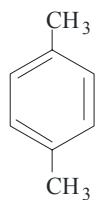
1-etil-2-metilbenzen



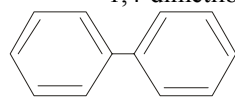
1,2-dimetilbenzen ili o-dimetilbenzen ili o-KSILEN



1,3-dimetilbenzen ili m-dimetilbenzen ili m-KSILEN



1,4-dimetilbenzen ili p-dimetilbenzen ili p-KSILEN

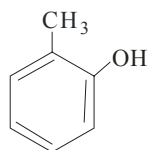


difenil (bifenil) ili fenilbenzen

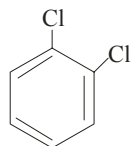
IZOMERI

- 1,2 – orto položaj
- 1,3 – meta položaj
- 1,4 – para položaj

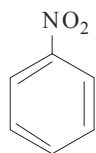
Zadatak Prikaži izomere: m i p-krezol!



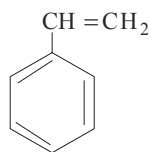
2-hidroksitoluen ili o-krezol



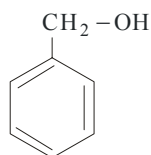
1,2-diklorbenzen



nitrobenzen

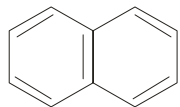


vinilbenzen, feniletan, etenilbenzen, stiren – trivijalno; $CH_2 = CH -$ vinil (radikal)

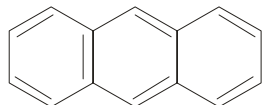


benzilni alkohol ili fenilmetanol

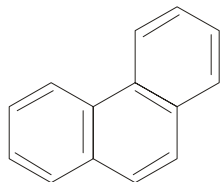
KONDENZIRANE BENZENSKE JEZGRE



naftalen, $C_{10}H_8$

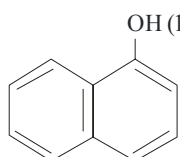


antracen, $C_{14}H_{10}$



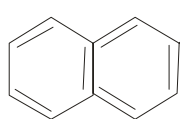
fenantren, $C_{14}H_{10}$

IZOMERI



OH (1, α)

1-hidroksinaftalen ili α -hidroksinaftalen ili α -naftol



OH (2, β)

2-hidroksinaftalen ili β -hidroksinaftalen ili β -naftol

Benzen i njegovi derivati su otrovni pa čak i kancerogeni.

FIZIKALNA SVOJSTVA ARENA

Svi aromati su slabo topljivi u vodi – NEPOLARNI. Lakši su od vode, vrelišta rastu dosta pravilno s porastom Mr. Talište ovisi o simetriji molekule, tj. simetrične molekule bolje se slažu u kristal pa su im vrelišta VIŠA.

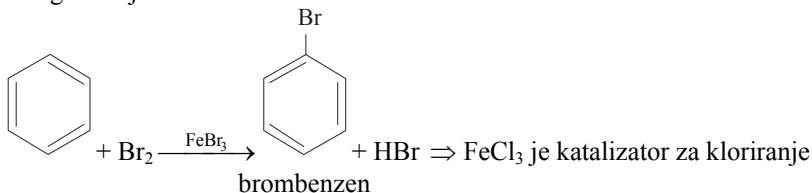
PLANARNE SU MOLEKULE.

KEMIJSKA SVOJSTVA ARENA

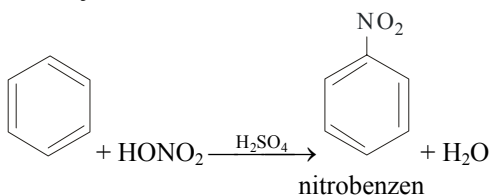
Reagiraju s različitim REAGENSIMA uz katalizator. Uloga katalizatora je da sa reagensom stvori elektrofil.

1. ELEKTROFILNA SUPSTITUCIJA

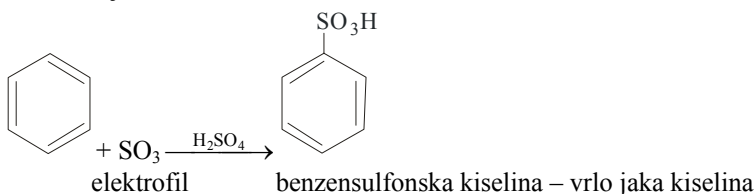
a) halogeniranje:



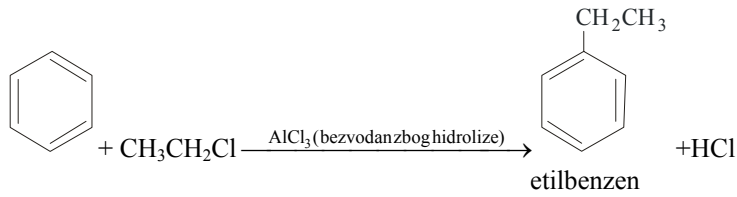
b) nitriranje:



c) sulfoniranje:

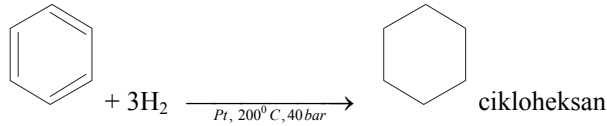


d) alkiliranje ili FRIEDEL-CRAFTSOVE REAKCIJE:

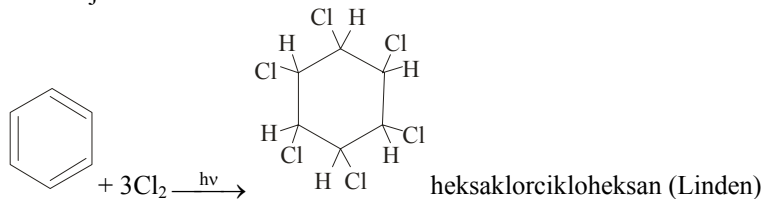


2. REAKCIJE ADICIJE – moguće samo uz povišeni tlak i temperaturu

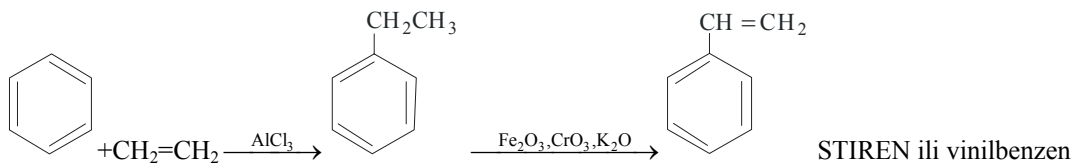
a) hidrogeniranje:



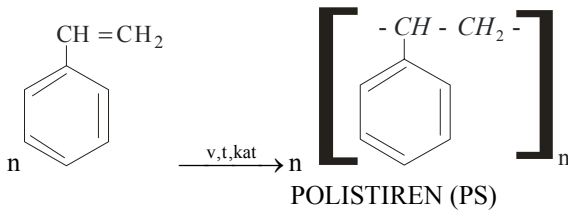
b) kloriranje:



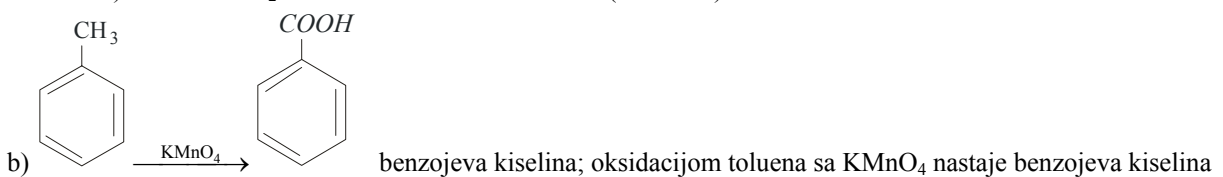
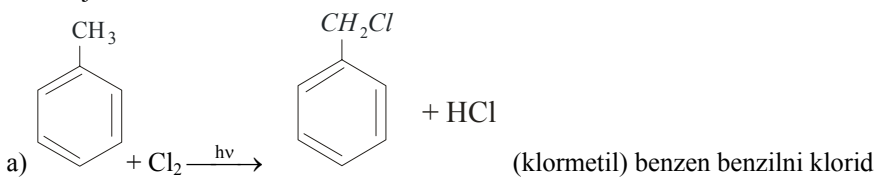
DOBIVANJE STIRENA (VINILBENZENA)



POLIMERIZACIJA STIRENA

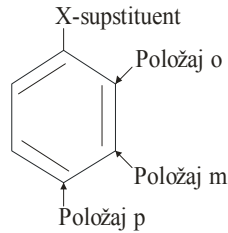


Zadatak Doprši jednadžbe:

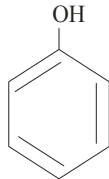


⇒ ORJENTACIJA DRUGOG SUPSTITUENTA

U o- i p-: položaj orjentiraju: -OH
 alkoksidni -OR
 karboksilatni ion R-COO-
 R - alkil
 Ar - aril
 X - halogen

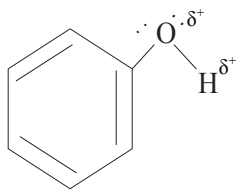
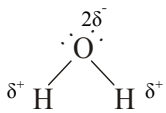


U m- položaj orjentiraju: -NO₂
 -COOH
 -SO₃H
 -CN



FENOLI - C₆H₅ - OH - KARBOLNA KISELINA,

Aromatski spojevi u kojima je hidroksidna skupina vezana direktno na benzenski prsten.



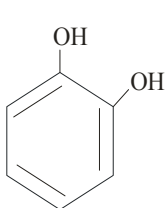
FUNKCIONALNA SKUPINA - OH,
 HIDROKSILNA SKUPINA.

FENOL - dipol, stvaraju vodikove veze.

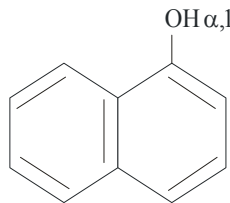
Jednovalentni fenoli imaju 1 - OH
 Divalentni fenoli imaju 2 - OH
 Viševalentni fenoli imaju više - OH } Podjela glede broja - OH skupina.

NAZIVLJE FENOLA

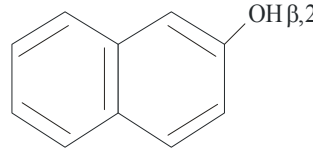
I
Z
O
M
E
R
I



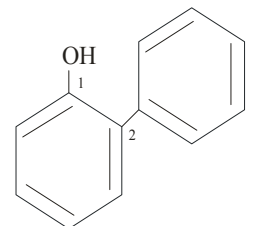
1,2 - dihidroksibenzen
 (pikatehol ili katehol)



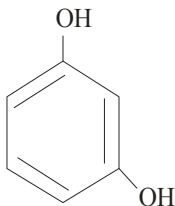
α - naftol



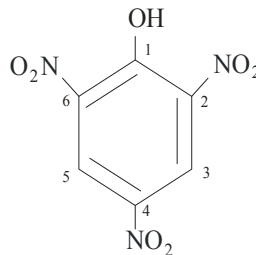
β - naftol



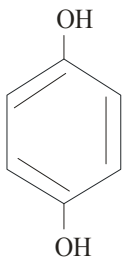
2 - fenilfenol



1,3 - dihidroksibenzen (rezorcin)



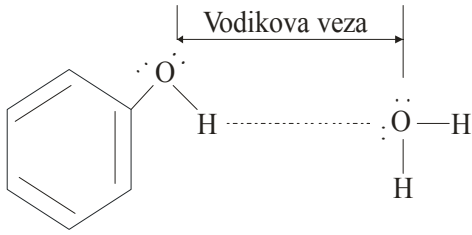
2,4,6 - trinitrofenol
 (PIKRINSKA KISELINA)



1,4 - dihidroksibenzen (hidrokinon)

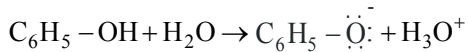
FIZIKALNA SVOJSTVA FENOLA

Fenol je čvrsta kristalična tvar, talište 43°C , vrelište 120°C visoko zbog vodikovih veza. POLARNIJI od alkohola. Otrovan, djeluje baktericidno, slabo topljiv u hladnoj vodi, bolje topljiv u toploj, higroskopan (veže vlagu)



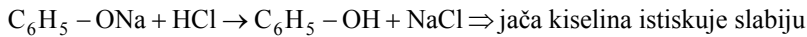
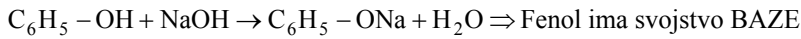
KEMIJSKA SVOJSTVA FENOLA

FENOLI imaju kisel karakter (kiseline), otpuštaju proton (Brönsted!). Jače kiseline od alkohola. U vodi disociraju dajući fenoksidni ion i H^+ .

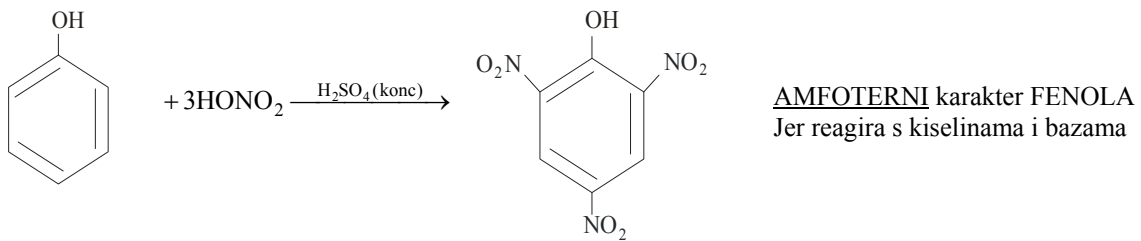
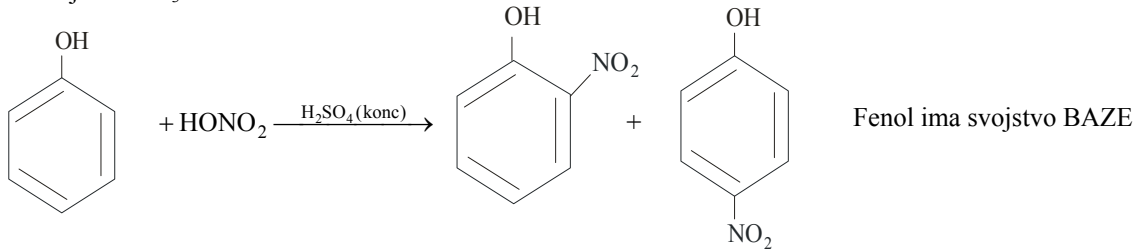


Fenoksidni ion je Baza prema Brönstedu – proton – akceptor

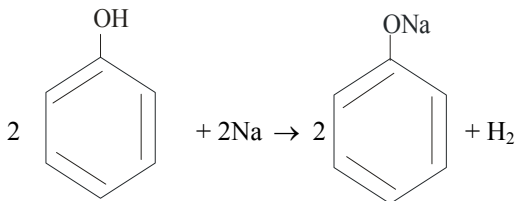
1. Reakcije s NaOH



2. Reakcije s HNO_3



3. Reakcije s metalima (Na i K)

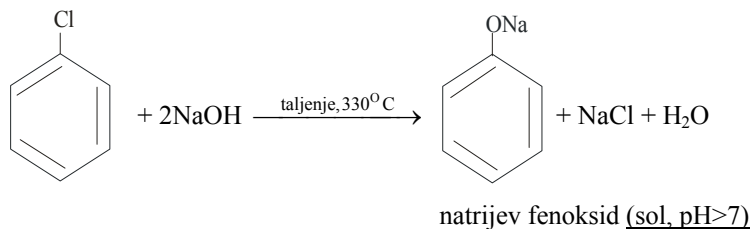


Trinitrofenol ili
Pikrinska kiselina

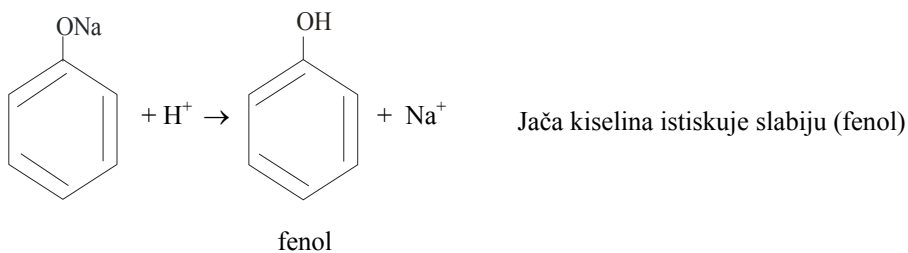
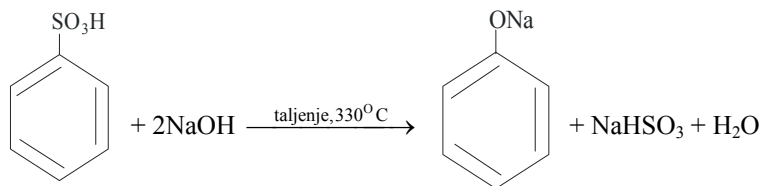
\Rightarrow FENOLI MOGU REAGIRATI KAO KISELINE (1) I KAO BAZE (2) znači da su AMFOTERNI.

DOBIVANJE FENOLA

a) iz KLORBENZENA



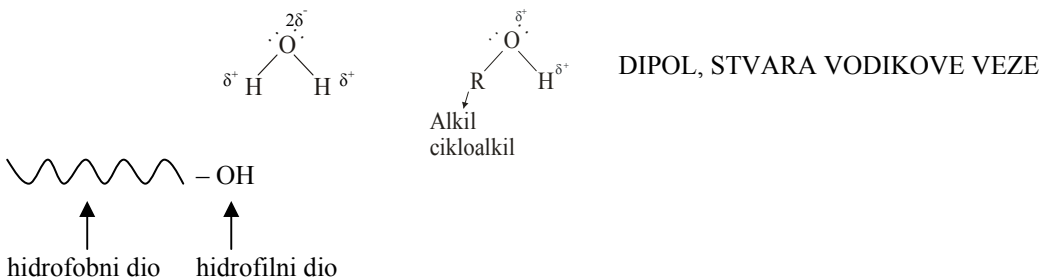
b) iz benzensulfonske kiseline



ALKOHOLI

Opća formula R-OH – DIPOL, VODIKOVE VEZE

DERIVATI VODE



ALKOHOLI SU AMFIPATSKE MOLEKULE tj., molekule koje imaju hidrofilni i hidrofobni dio

FUNKCIONALNA SKUPINA – OH hidroksilna skupina, kao kod FENOLA, ali drugačijih svojstava

NAZIVLJE ALKOHOLA

NASTAVAK: - OL za jednu -OH, -DIOL za dvije -OH, TRIOL za tri -OH skupine.

CH₃-OH – metanol (metilni alkohol)

CH₃-CH₂-OH – etanol ili C₂H₅OH ili C₂H₆O (etilni alkohol)

CH₃-CH₂-CH₂-OH – 1-propanol

$\begin{array}{c} 3 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ – 2-propanol

$\begin{array}{c} 4 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

$\begin{array}{c} 4 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

2-butanol (sec-butilni alkohol)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

2-metil-2-propanol
(terc-butilni alkohol)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

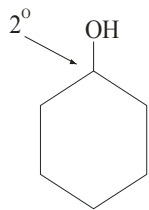
2-metil-1-propanol
(izo-butilni alkohol)

izomeri

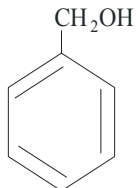
1-butanol

IZOMERI
BUTANOLA

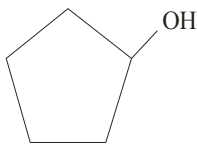
BUTANOL IMA ČETIRI IZOMERA



cikloheksanol



fenilmetanol
ili benzilni alkohol



ciklopentanol

CH₃-CH₂-CH=CH-CH₂-OH
2-penten-1-OL

CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH

C₅H₁₁-OH pentanol ili AMILNI alkohol

otrovna uljasta tekućina, koja postoji u više izomernih oblika
služi kao otapalo za masti i smole

PODJELA ALKOHOLA

a) prema broju OH

- jednovalentni - imaju 1 -OH

CH₃OH – metanol

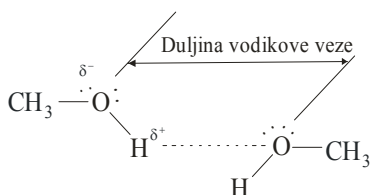
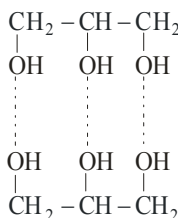
- dvovalentni – imaju 2 -OH

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ – 1,2 – etandiol (etilenglikol ili glikol-antifriz)

- trovalentni imaju 3 -OH

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ – 1,2,3 – propantriol (glicerol)

Glicerol – gusta ljepljiva tekućina - zbog vrlo jakih vodikovih veza. Stvara 3 vodikove veze.

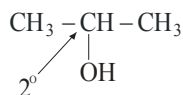


b) prema položaju –OH

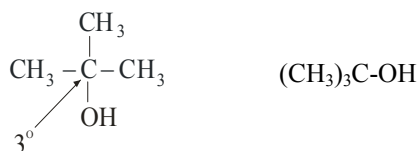
- primarni alkoholi –OH vezana na primarni C atom



- sekundarni alkoholi –OH vezana na sekundarni C atom



- tercijarni alkoholi –OH vezana na tercijarni C atom



FIZIKALNA SVOJSTVA ALKOHOLA

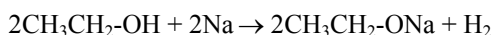
VODIKOVE veze između molekula alkohola imaju za posljedicu POVIŠENO talište i vrelište u odnosu na CH i alkilhalogenide sličnog Mr.

MIJEŠAJU se s vodom. NIŽI alkoholi (do 4 C atoma) miješaju se u svim omjerima s H₂O. Povećanjem broja C atoma topljivost u vodi i miješanje se smanjuje.

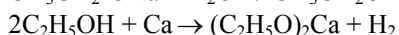
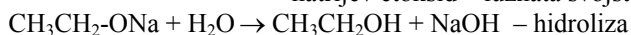
KEMIJSKA SVOJSTVA ALKOHOLA

Reakcije sa:

1. metalima → ALKOKSIDI + H₂

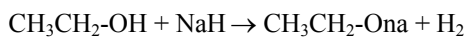


natrijev etoksid – lužnata svojstva – zbog hidrolize



kalcijev etoksid

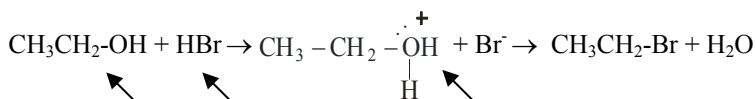
2. metalnim hidridima → ALKOKSIDI + H₂



djeluje kao kiselina baza

3. S HIDROKSIDIMA NE REAGIRAJU !!

4. s jakim kiselinama (HBr, HI) → ALKALHALOGENIDI + H₂O (nastaje supstitucija –OH)

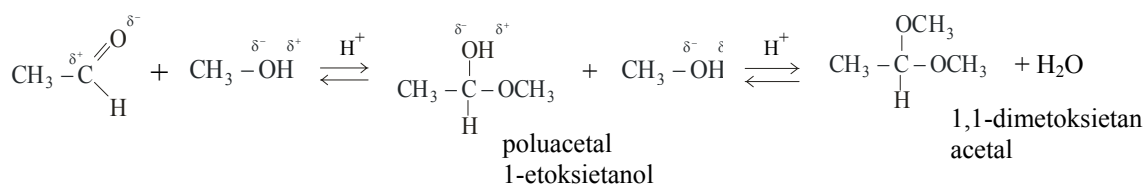


djeluje kao baza

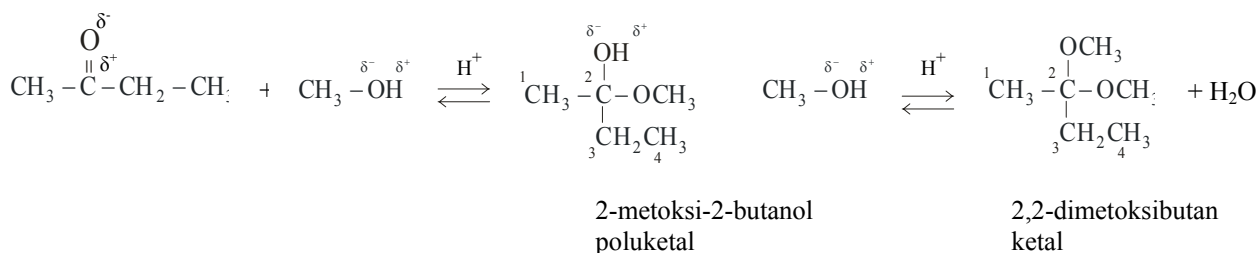
kiselina

OKSONIJEV ION (protonirani kisik)

5. reakcije s aldehidima → poluacetal → acetal + H₂O

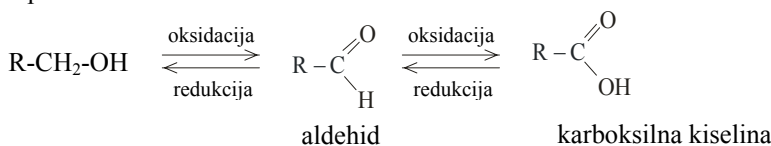


6. reakcije s ketonima → poluketal → ketal + H₂O



7. oksidacija primarnih alkohola → ALDEHIDI (s jakim oksidansima u KISELOM). Oksidacijom aldehida nastaju karboksilne kiseline.

Općenito:



OKSIDANSI: KMnO₄, CrO₃, K₂Cr₂O₇, H₂O₂, O₂ u KISELOM

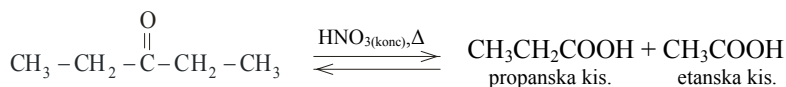
REDUCENSI: mješoviti metalni hidridi: LiAlH₄, NaBH₄

8. oksidacija sekundarnih alkohola → KETONI

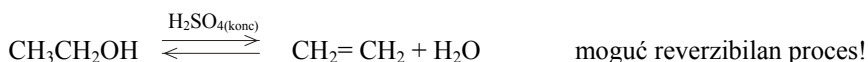
Općenito:



⇒ Ketoni su slabije reaktivni od aldehida i oksidiraju u **KARBOKSILNE KISELINE** tek s jakim oksidansima, npr. u lužnatoj otopini s KMnO₄ ili s vrućom HNO₃(konc). Pri tome se veza cijepa i nastaju dvije karboksilne kiseline.



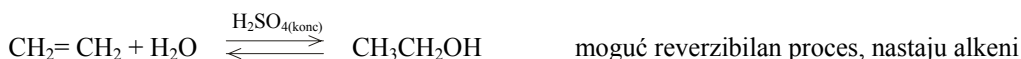
9. DEHIDRATACIJA → ALKENI



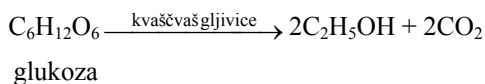
⇒ ALKOHOLI KAO I FENOLI MOGU REAGIRATI KAO KISELINE I KAO BAZE, AMFOTERNI SU.

DOBIVANJE ALKOHOLA

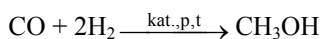
1. adicija vode na alkene



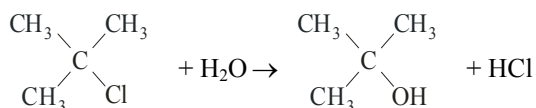
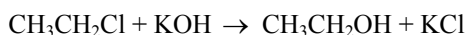
2. Alkoholno vrenje šečera (fermentacija)



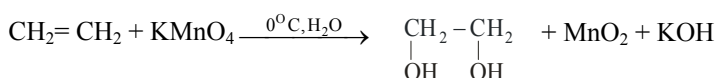
3. sinteza, npr. CH₃OH



4. Iz alkilhalogenida s lužinama ili hidrolizom



5. Oksidacija alkena s KMnO₄ u lužnatom → DIOLI



Zadatak:

Topljivost alkohola u vodi:

- raste porastom broja C atoma
- pada porastom broja C atoma

Odaberi točan odgovor.

Zadatak:

Alkoholi i fenoli imaju:

- samo kiseli karakter
- samo lužnati karakter
- amfoterni karakter

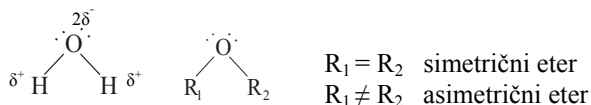
ETERI

Opća formula $\text{R}-\text{O}-\text{R}$

funkcionalna skupina

Nepolarni, međusobno ne stvaraju vodikove veze. Nisko talište i vrelište, s vodom se ne miješaju. Dobro je otopalo za mnoge nepolarne tvari, npr. I₂, para etera lako eksplodiraju. Eteri imaju visok tlak pare i nisko vrelište. Vrelište etera je niže od vrelišta H₂O i alkohola sličnog Mr.

Derivati su vode.

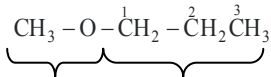


R je: alkil
aril
cikloalkil

Eteri s H₂O mogu stvoriti vodikovu vezu.

NAZIVLJE ETERA

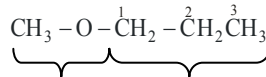
1. SUPSTITUCIJSKO ime



supstituent temeljna struktura
1-metoksipropan

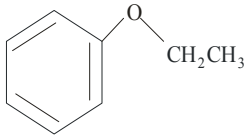
$\text{CH}_3 - \text{OH} - \text{CH}_3$
dimetil-eter – PLIN !!!
ili metoksimetan

2. RADIKALSKO ime

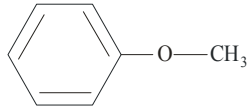


metil propil
metil-propil-eter

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
dietil-eter ili ETER, $t_v = 35^\circ\text{C}$ (Et_2O)
etoksietan

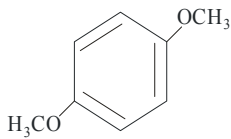


etil-fenil-eter

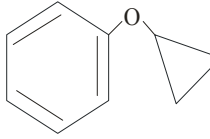


fenil-metil-eter ili ANISOL

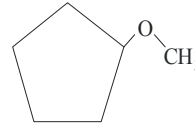
\Rightarrow VINIL RADIKAL $\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} -$



1,4-dimetoksibenzen (eter)

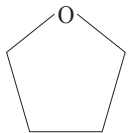


fenil-ciklopropil-eter



metil-ciklopentil-eter

CIKLIČKI ETERI – u tim eterima kisik je heteroatom u prstenu. Koriste se obična (trivijalna) imena.

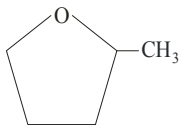


dobivanje tetrahidrofurana: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \Delta, -\text{H}_2\text{O}}$



1,2-butandiol

tetrahidrofuran (trivijalno)



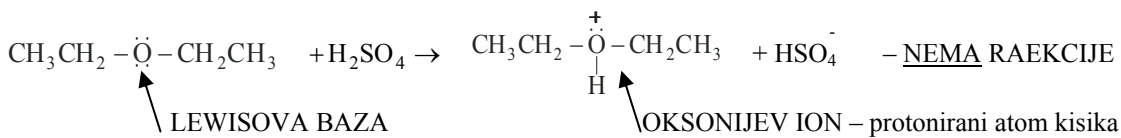
2-metiltetrahidrofuran

KEMIJSKA SVOJSTVA ETERA

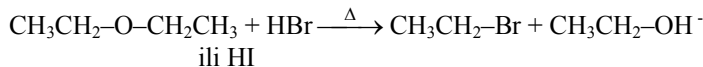
KEMIJSKI SU SLABO REAKTIVNI spojevi. Reagiraju samo s JAKIM kiselinama HBr i HI, a u tim se reakcijama ponašaju kao SLABE ORGANSKE LEWISOWE BAZE – slobodni el. par – proton-akceptor

$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Na} \not\Rightarrow$ NE REAGIRA

$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{NaOH} \not\Rightarrow$ NE REAGIRA



H₂SO₄ ne cijela etersku vezu, nego samo protonira atom kisika i nastaje OKSONIJEV ION.

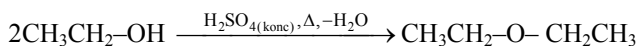


DOBIVANJE ETERA

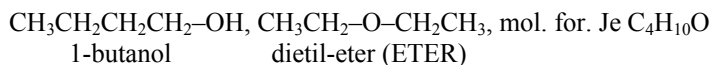
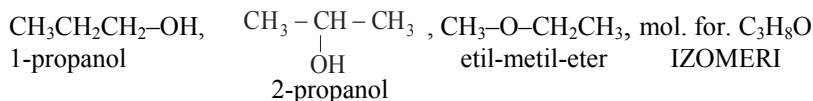
1. ALKIL-HALOGENID + ALKOKSID → ETER



2. DEHIDRACIJA ALKOHOLA u prisutnosti kiseline

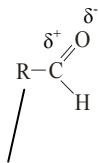


⇒ ETERI I ALKOHOLI S ISTIM BROJEM C atoma su IZOMERI



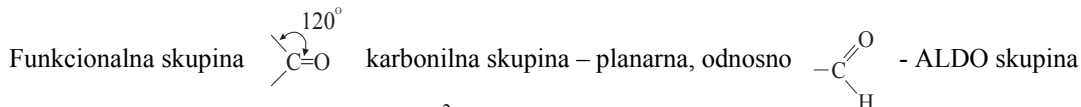
ALDEHIDI

Opća formula:



DIPOL, stvaraju vodikove veze.

alkil, aril
vodik – H – za metanaldehid



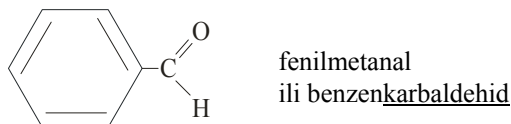
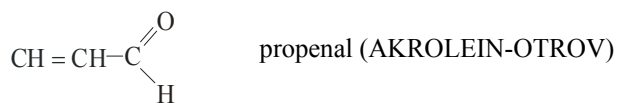
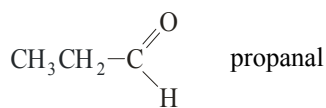
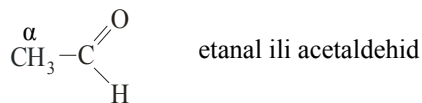
HIBRIDIZACIJA karbonylne skupine sp²

Vodikove veze SLABIJE nego kod alkohola, pa su od alkohola hlapljiviji, a niži t_v (isti broj C atoma)
PRIVLAČNE sile su VEĆE nego kod ugljikovodika, VEĆI t_v, TOPLJIVIJI u H₂O, alkoholu zbog vodikove veze → DIPO-DIPOL

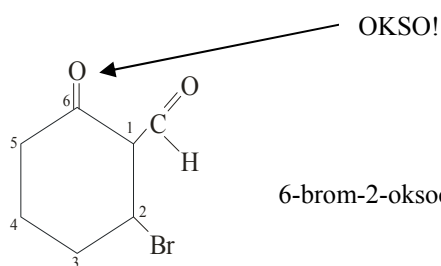
NAZIVLJE ALDEHIDA nastavak – AL



Metanal je PLIN, 40% vodena otopina je FORMALIN.



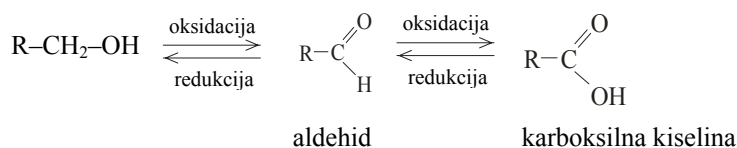
⇒ KARBALDEHID – nastavak ako je $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ grupa vezana na PRSTEN.



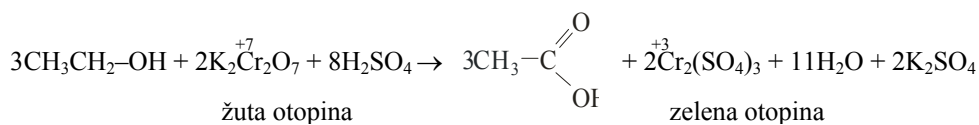
6-brom-2-oksocikloheksan-KARBALDEHID

DOBIVANJE ALDEHIDA

1. OKSIDACIJA primarnih alkohola

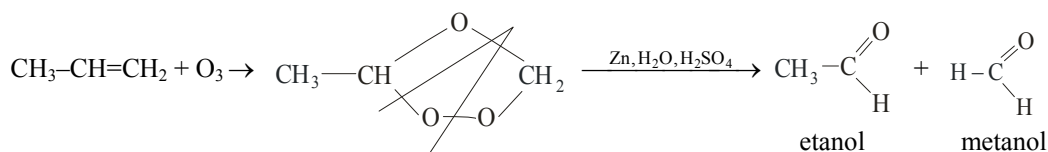


ALKOTEST:

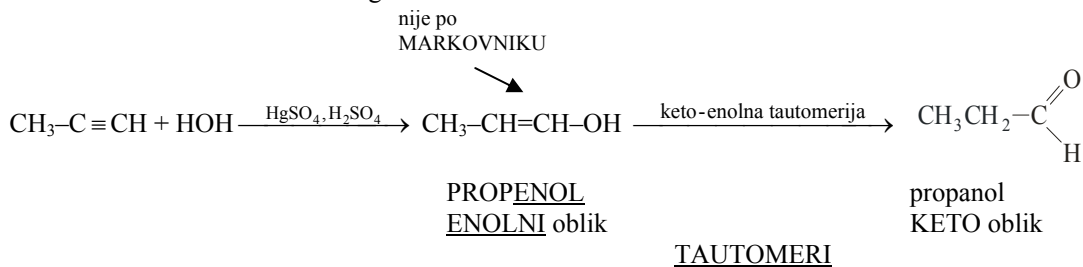


Žuta otopina $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ redukcijom kroma iz +7 u +3 postaje zelena.

2. OZONOLIZA alkena

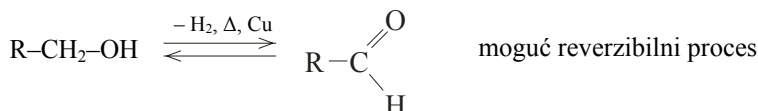


3. ADICIJA vode na ALKINE uz Hg-soli / KISELA OTOPINA



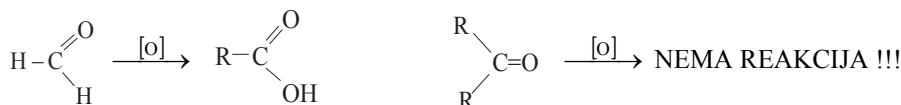
KETO-ENOLNA TAUTOMERIJA – prijelaz vodika sa –OH u lanac i nastajanje KETO oblika.
KETO oblik STABILNIJI od ENOLNOG oblika.

4. Dehidrogacija primarnih alkohola



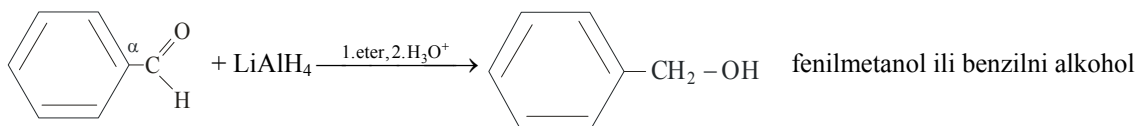
KEMIJSKA SVOJSTVA ALDEHIDA

1. Aldehidi se lako oksidiraju u kiseline i djeluju kao REDUCENSI.



2. Reakcija s alkoholima → poluacetali → acetali + H₂O
(vidjeti stranicu 21. točka 5. reakcija alkohola i aldehida)

3. S mješanim metalnim hidridima [LiAlH₄ i NaBH₄] → ALKOHOLI



4. Reakcije s ORGANOMETALNIM SPOJEVIMA → SEKUNDARNI ALKOHOLI

ORGANOMETALNI SPOJEVI – spojevi $\boxed{\text{R-M-X}}$ (metal direktno na C atomu)

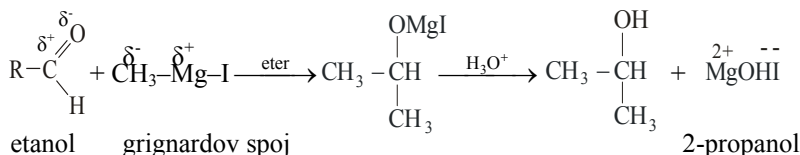
M = Mg, Zn, Hg

X = F, Cl, Br, I

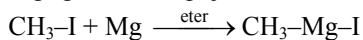
Ako M = Mg – organometalni spojevi zovu se GRIGNARDOVI SPOJEVI: $\boxed{\text{R-Mg-X}}$ - FORMULA

$\overset{\delta^-}{\text{C}}\text{H}_3\text{-}\overset{\delta^+}{\text{Mg}}\text{-I}$ - grignardov spoj – metilmagnezijev jodid

⇒ Veza ugljik – metal je KOVALENTNA



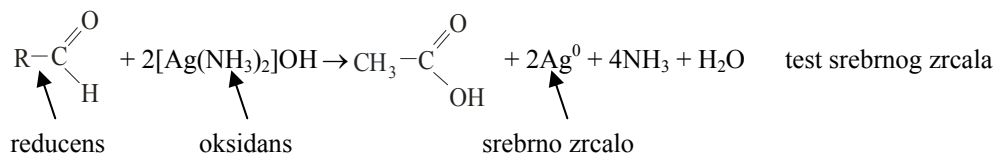
SINTEZA grignardovih spojeva u ETERU (osjetljiv na vlagu) – iz alkilhalogenida:



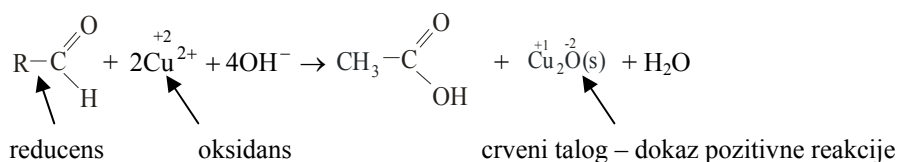
PRIPREMA se prije reakcije JER SE STAJANJEM RASPADA.

DOKAZIVANJE ALDEHIDA

1. TOLLENSOV REAGENS – Aldehidi reduciraju Ag^+ u Ag. Aldehidi su reducensi



2. Fehlingov reagens

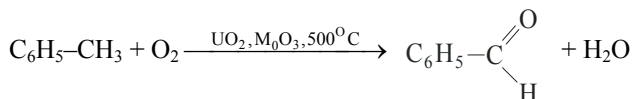


Aldehidi reduciraju Tollensov reagens i Fehlingov reagens.

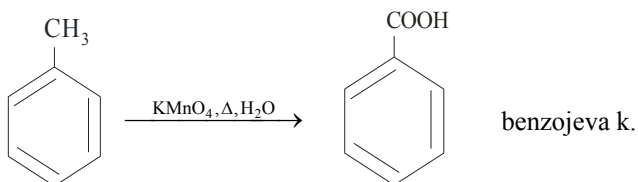
Zadatak:

Benzaldehid $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ dobiva se industrijski. Točan odgovor je:

a) Oksidacijom toluena s kisikom iz zraka



b) Oksidacijom toluena s KMnO_4 :



S KMnO_4 – jači oksidans od O_2 oksidira u KISELINU.

Zadatak:

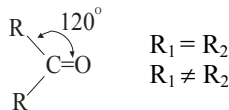
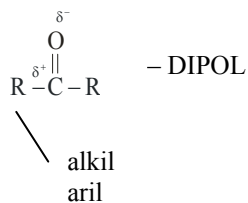
Analizom su nađeni maseni udjeli elemenata:

$\omega(\text{C})=54.55\%$, $\omega(\text{H})=9.09\%$, $\omega(\text{O})=36.36\%$.

Koji je to spoj?

KETONI

Opća formula



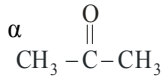
HIBRIDIZACIJA $\text{C}=\text{O}$ sp^2 , KARBONILNA SKUPINA – planarna

Polarnost na karbonilnoj skupini uzrokuje elektrostatsko privlačenje među molekulama i stoga t_v i t_t KETONA u usporedbi s alkanima slične M_r je VIŠE. Topljivost – u vodi su dosta dobro topljivi jer su dipoli kao i aldehidi, jer s H_2O stvaraju vodikove veze. Vodikove veze aldehida i ketona s vodom su slabije nego između alkohola i vode.

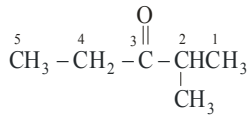
NAZIVLJE

Nastavak – ON

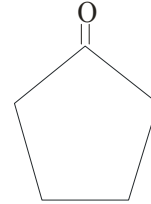
Označiti položaj KETO SKUPINE



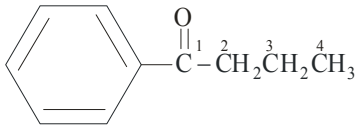
propanON
dimetil-keton, acetone (trivijalno)



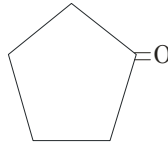
2-metil-3-pentanon
ili etil-izopropil-keton



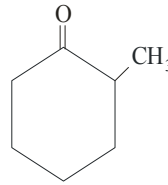
cikloheksanon



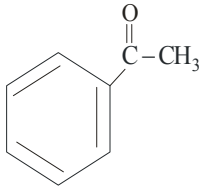
1-fenil-1-butanon
fenil-propil-keton



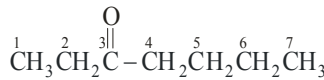
ciklopentanon



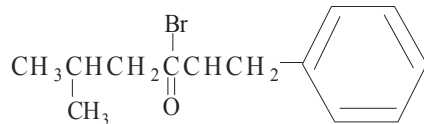
2-metilcikloheksanon



fenil-metil-keton
acetofenon



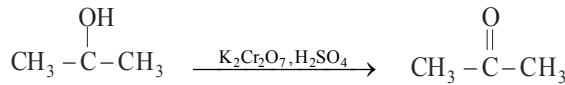
3-heptanon



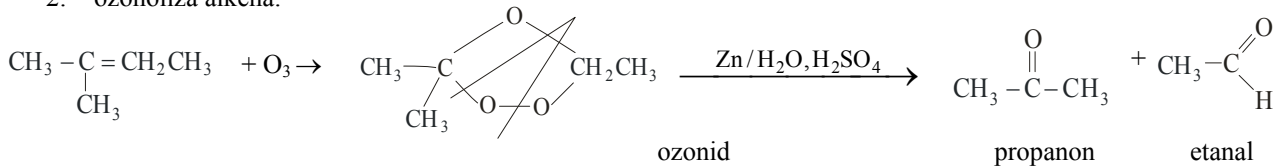
2-brom-1-fenil-5-metil-3-heksanon

DOBIVANJE KETONA

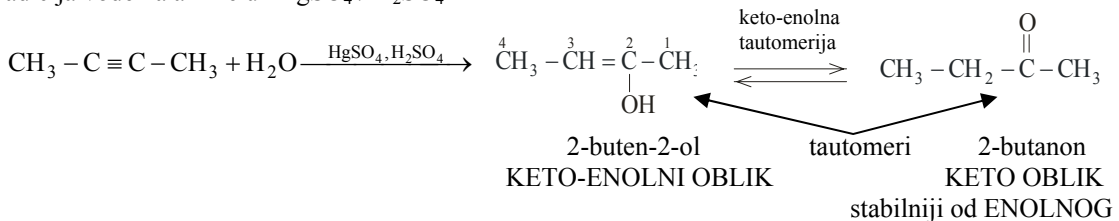
1. oksidacija sec. alkohola:



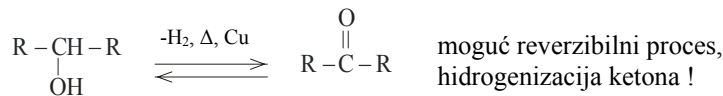
2. ozonoliza alkena:



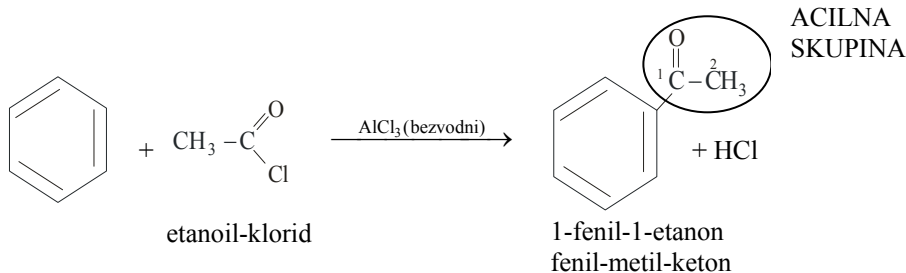
3. adicija vode na alkin uz $\text{HgSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$



4. dehidrogenacija sekundarnih alkohola



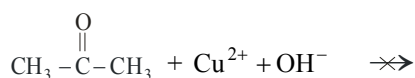
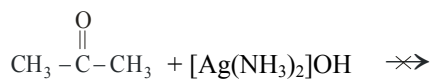
5. AROMATSKI KETONI opće formule $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ dobivaju se ACILIRANJEM aromatskih ugljikovodika.



CH_3-CO – ACILNA SKUPINA

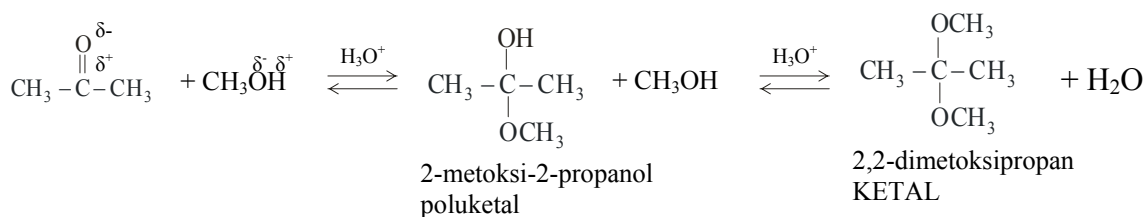
KEMIJSKA SVOJSTVA KETONA

1. Ketoni ne reduciraju Tollens i Fehling

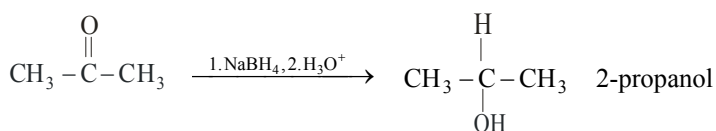


2. ADICIJA alkohola na ketone

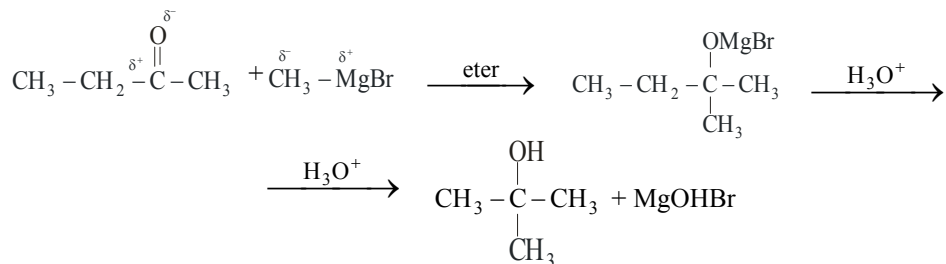
alkohol + keton \rightarrow poluketal \rightarrow ketal + H_2O



3. Reakcija s metalnim hidridima \rightarrow alkoholi (SEKUNDARNI)



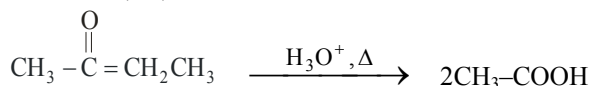
4. Reakcije s grignardovim spojevima → TERC. ALKOHOLI



⇒ KETONI + grignardov reagens → TERC. ALKOHOL S VEĆIM BROJEM C atoma

⇒ ALDEHID + grignardov reagens → SEC. ALKOHOL S VEĆIM BROJEM C atoma

⇒ KETONI OKSIDIRAJU U KARBOKSILNE KIS. TEK JAKIM OKSIDANSOM, npr. Lužnata otopina KMnO_4 ili vrućom $\text{HNO}_3(\text{konc.})$. Nastaju 2 karboksilne kiseline (NEREAKTIVNIJI OD ALDEHIDA).



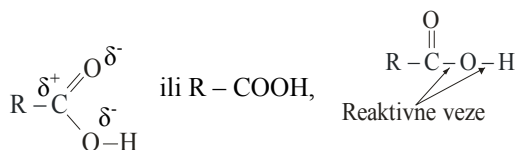
Zadatak:

Točne tvrdnje su:

1. Formaldehid je plin
2. Etanal nastaje oksidacijom etanola
3. Vodena otopina formaldehida zove se FORMALIN
4. Ketoni reduciraju Tollens i Fehling-ov reagens
5. Etanal je isto što i aceton.

KARBOKSILNE KISELINE I NJIHOVI DERIVATI

Opća formula:

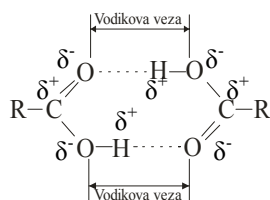


R je: alkil

aril

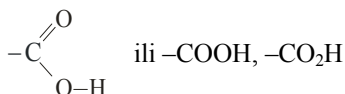
vodikov atom H kod metanske kiseline $\text{H}-\text{COOH}$

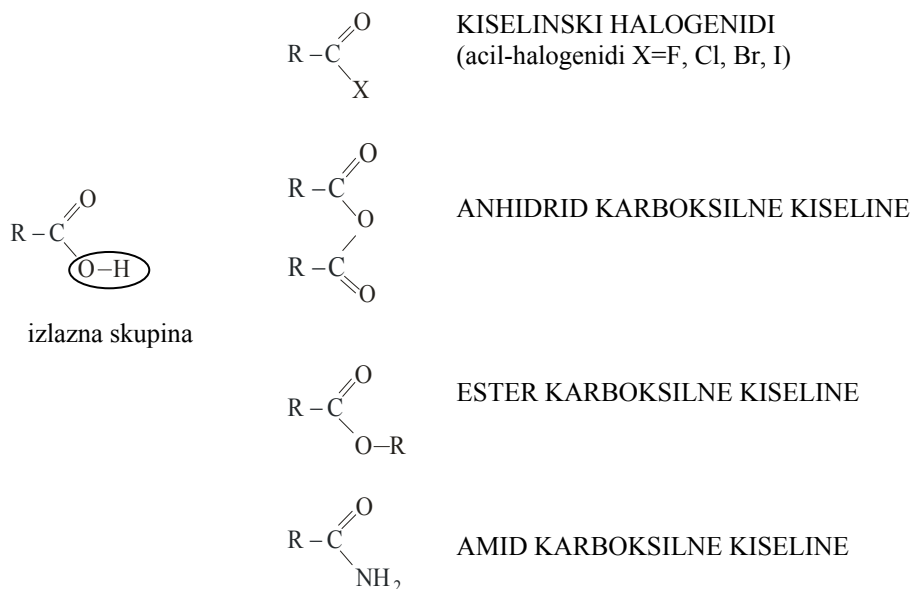
cikloalkil



Karboksilne kis. STVARAJU DVIJE vodikove veze. Zato 100% octena k. Na 16.5°C prelazi u čvrsto stanje i zove se LEDENA OCTENA K. (ESENCIJA)

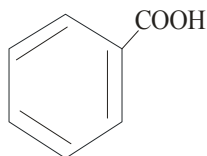
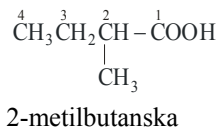
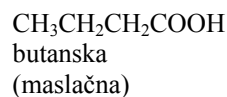
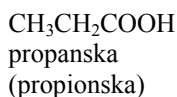
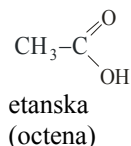
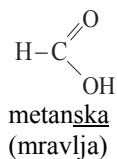
FUNKCIONALNA SKUPINA



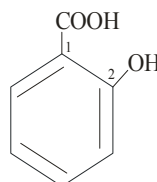


NAZIVLJE KARBOKSILNIH KISELINA I NJIHOVIH DERIVATA

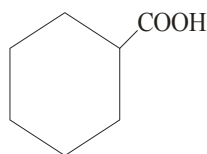
1. KISELINE – NASTAVAK – SKA ili KARBOKSILNA
kod cikličkih spojeva



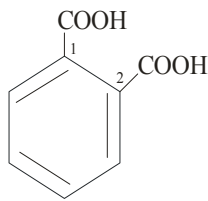
benzenKARBOKSILNA
(benzojeva)



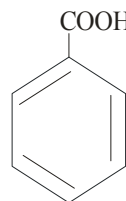
2-hidroksibenzen-karboksilna
(SALICILNA)



cikloheksanKARBOKSILNA



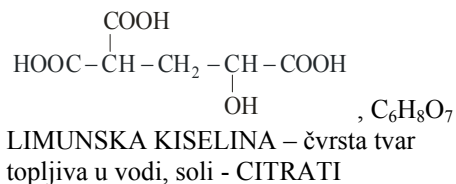
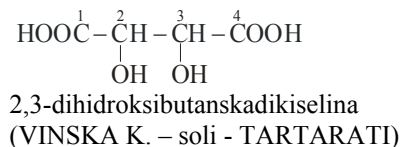
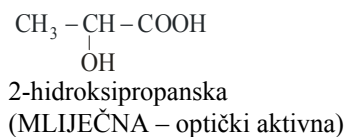
1,2-benzendikarboksilna
(ftalna)



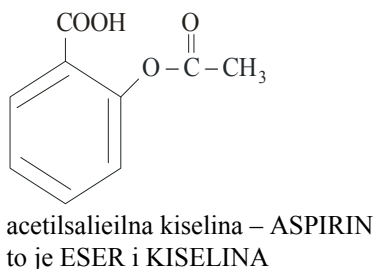
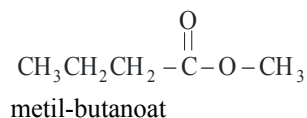
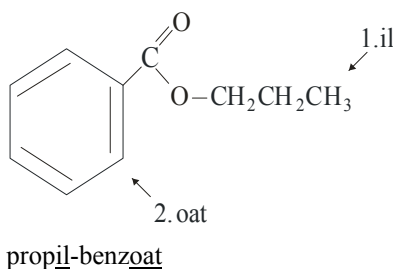
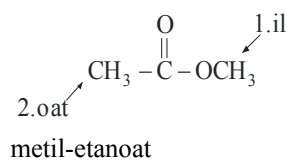
1,4-benzendikarboksilna
(tereftalna)

HOOC-COOH – etanskodikiselina – OKSALNA K. HOOC-CH₂-COOH – propanskadikiselina (MALONSKA)
 ČVRSTO STANJE, topljiva u H₂O

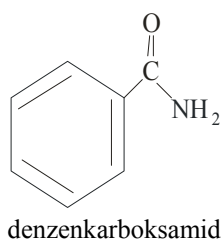
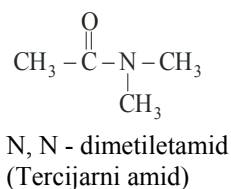
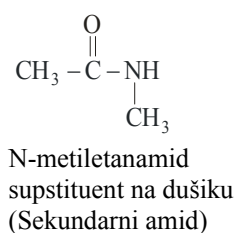
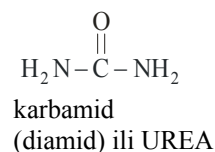
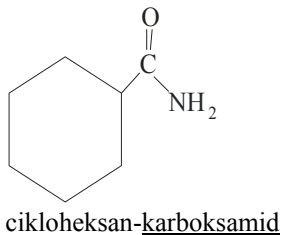
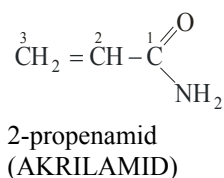
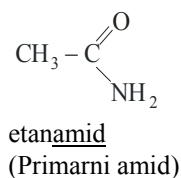
soli – OKSALATI (COO)₂Ca – netopljiv u vodi



2. ESTERI



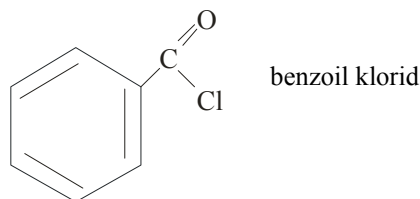
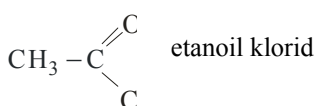
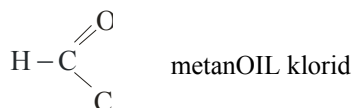
3. AMIDI – nastavak AMID i KARBOKSAMID za prstenaste.



4. ANHIDRIDNI kao i ACIL-HALOGENIDI SE NE NALAZE U PRIRODI JER SU STABILNI JEDINO U BEZVODNOM STANJU.



5. ACIL-HALOGENIDI – NASTAVAK –OIL



FIZIKALNA SVOJSTVA KARBOKSILNIH KISELINA I NJIHOVIH DERIVATA

1. KARBOKSILNE KISELINE

Karboksilne kiseline imaju više t_v (zbog dvije vodikove veze) od alkohola alične Mr. Karboksilne kiseline s manjim brojem C-atoma tekućine su oštra mirisa, često neugodna, dok su kiseline s više od 10 C-atoma KRUTE TVARI, mirisa slabijeg intenziteta.

PRVE SU DOBRO TOPLJIVE u vodi (dipoli), vežu se vodikovim vezama. Kiseline s duljim lancem NETOPLJIVE su u vodi jer se smanjuje utjecaj polarnog karaktera karboksilne skupine.



Karboksilne kiseline su AMFIPATSKE MOLEKULE – imaju hidrofilni i hidrofobni dio.

2. ESTERI NEMAJU POLARNIH SKUPINA

Pošto nemaju polarnih skupina to su hlapljivi spojevi ugodnog mirisa u voću i cvijeću. Esteri su NEUTRALNE TEKUĆINE, SLABO TOPLJIVE u vodi jer su NEPOLARNI, ne miješaju se s vodom.

DOBRO TOPLJIVI U ORGANSKIM SPOJEVIMA (etanol, eter, CHCl_3 – kloroform).

Imaju znatno niža vrelišta od odgovarajućih karboksilnih kiselina, jer ne mogu tvoriti VODIKOVE VEZE.

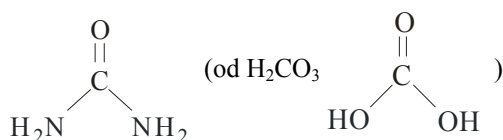
3. AMIDI

NEUTRALNE KRUTE TVARI pri sobnoj temperaturi SVI OSIM FORMAMIDA KOJI JE TEKUĆINA.

Imaju visoko talište i VRELIŠTE JER SE VEŽU S TRI VODIKOVE VEZE.

TOPLJIVI SU U VODI zbog stvaranja vodikovih veza.

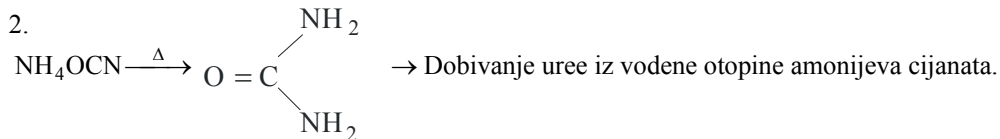
Najznačajniji amid točnije diamid je KARBAMID (UREA), čvrsta tvar.



DOBIVANJE KARBAMIDA:

1. Karbamid nastaje reakcijom CO_2 i NH_3 :





Tablica: Mirisi nekih estera

Ester	Miris
metil-butanoat	jabuka
etil-butanoat	ananas
izopentil-etanoat	banana
benzil-etanoat	jasmin
izobutil-metanoat	malina
pentil-butanoat	breskva
etil-dekanoat	grožđe
etil-metanoat	rum

Tablica: Fizikalna svojstva nekih karboksilnih kiselina i njihovih derivata

Spoj	Struktura	Vrelište/ ^o C	Talište/ ^o C
mravlja kiselina	HCOOH	101	8,4
octena kiselina	CH ₃ COOH	118	16,6
propionska kiselina	CH ₃ CH ₂ COOH	141	-22
maslačna kiselina	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	163	-8
valerijanska kiselina	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	187	-34,5
kapronska kiselina	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	208	-3,9
benzojeva kiselina	C ₆ H ₅ COOH	249	122
oksalna kiselina	HOCCOOH	raspad	189
malonska kiselina	HOOCCH ₂ COOH	raspad	136
jantarna kiselina	HOOC(CH ₃) ₂ COOH	235	185
acetil-klorid	CH ₃ COCl	52	-112
acetanhidrid	CH ₃ COOCOCH ₃	140	-73
etil-acetat	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	77	-84
etil-benzoat	C ₆ H ₅ COOCH ₂ CH ₃	213	-37
acetamid	CH ₃ CONH ₂	221	82
benzamid	C ₆ H ₅ CONH ₂	290	130

Tablica: pKa vrijednosti nekih karboksilnih kiselina

Naziv kiseline	Struktura	pKa
mravlja kiselina	HCOOH	3,77
octena kiselina	CH ₃ COOH	4,76
propionska kiselina	CH ₃ CH ₂ COOH	4,88
maslačna kiselina	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	4,82
valerijanska kiselina	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	4,81
kapronska kiselina	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	4,85
mliječna kiselina	CH ₃ CH(OH)COOH	3,87
oksalna kiselina	HOCCOOH	1,46/4,40
monokloroctena kiselina	CH ₂ ClCOOH	2,81
dikloroctena kiselina	CHCl ₂ COOH	1,30
trikloroctena kiselina	CCl ₂ COOH	0,89

Tablica: Izlazne skupine (Z)

-OH	kod karboksilnih kiselina
-OR	kod estera
-NH ₂	kod amida
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{OCR} \end{array}$	kod anhidrida
-X	kod acil-halogenida

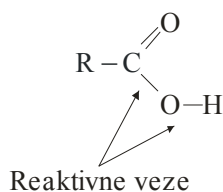
$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

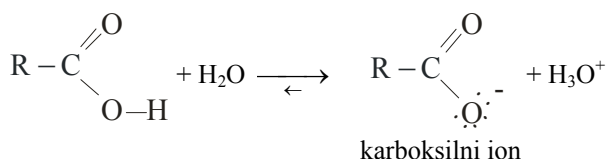
$$\text{p}K_a = 4 - 5$$

$$K_a = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

KEMIJSKA SVOJSTVA KARBOKSILNIH KISELINA



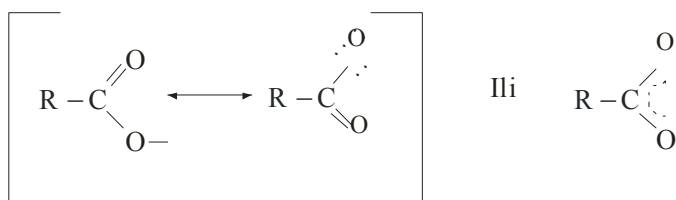
Disocijacija u vodi – KISELOST k. k.



$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

slovo a označava acid = kiselinu; $\text{p}K_a = -\log K_a$

REZONANTNE STRUKTURE K.K.:



Zadatak. Kiselina A ima $K_a = 10^{-4}$, a kiselina B ima $K_a = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Koliki je $\text{p}K_a$ tih kiselina? Koja je kiselina jača?

Kiselina A: $K_a = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{p}K_a = -\log 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$, $\text{p}K_a = 4$

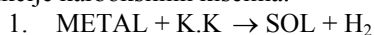
Kiselina B: $K_a = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{p}K_a = -\log 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}$, $\text{p}K_a = 2$

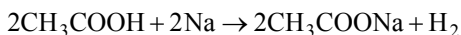
Jača je kiselina B jer ima manji $\text{p}K_a$, a veći K_a .

SOLI KARBOKSILNIH KISELINA

Dobivanje soli:

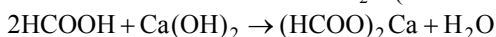
Reakcije karboksilnih kiselina:





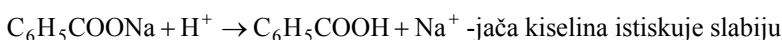
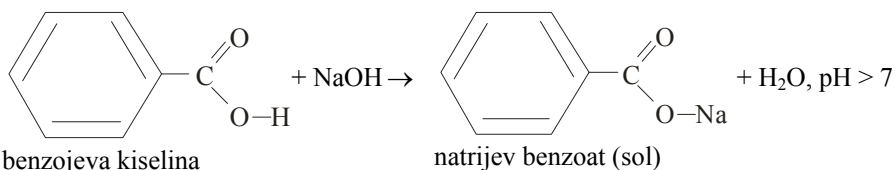
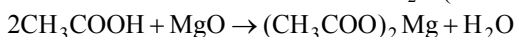
natrijev etanoat (natrijev acetat)

2. HIDROKSID + K.K \rightarrow SOL + H₂O (NEUTRALIZACIJA)



kalcijev metanoat (kalcijev formijat)

3. METALNI OKSID + K.K \rightarrow SOL+H₂O (NEUTRALIZACIJA)

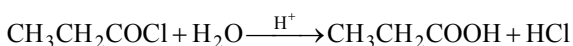


SOLI K.K. SU TOPLJIVE U VODI.

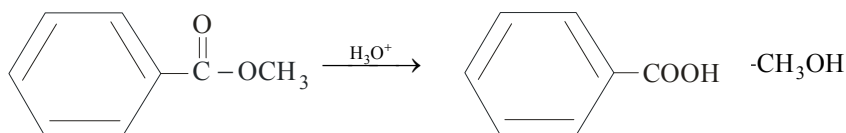
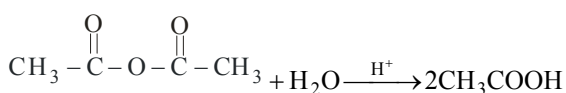
$(\text{COO})_2\text{Ca}$ ili $\left(\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array}\right)\text{Ca}$ - KALCIJEV OKSALAT – NETOPLJIV U VODI (BUBREŽNI KAMENAC)

DOBIVANJE KARBOKSILNIH KISELINA

1. HIDROLIZA derivata k.k.:

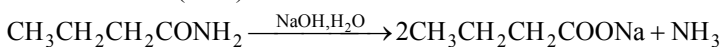


propanoil klorid

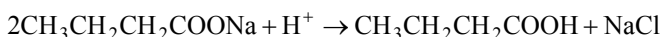


metil-benzoat (ester)

Hidrolizom estera u kiselom nastaju kiselina i alkohol.



Jača baza istiskuje slabiju.



butanska (maslačna)

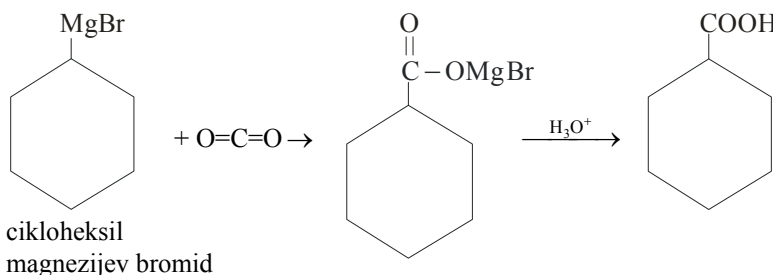
2. OKSIDACIJA primarnih alkohola i aldehida (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, CrO₃ / H₂SO₄)



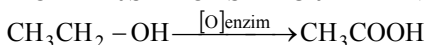
etanal

etanska kiselina

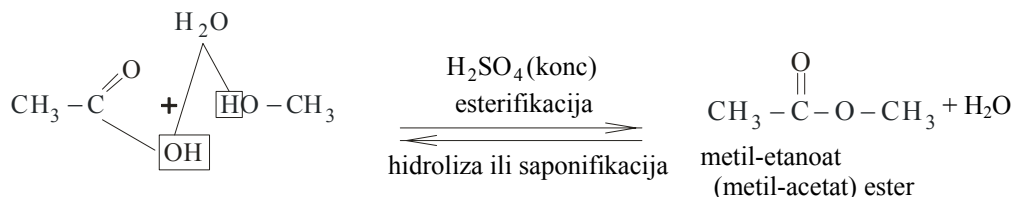
3. ADICIJA ORGANOMETALNIH spojeva na CO₂



4. BIOKEMIJSKA OKSIDACIJA ETANOLA, OCTENO-KISELO VRENJE

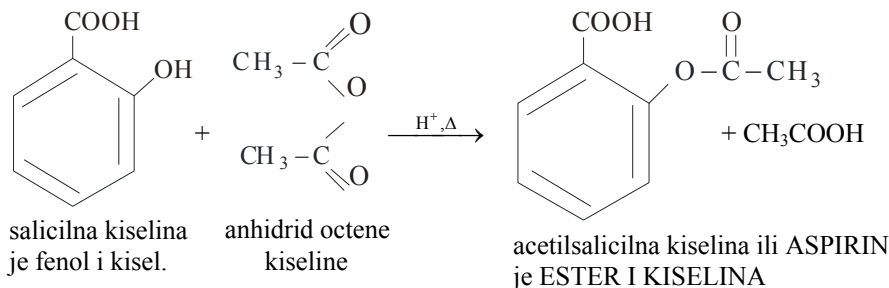
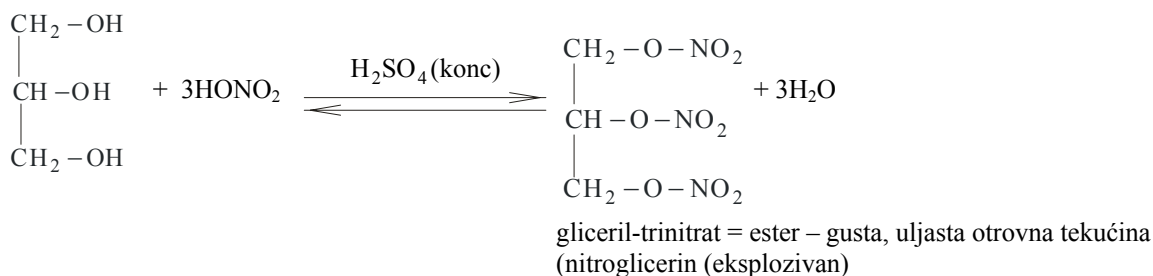
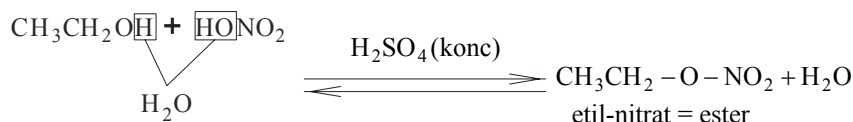


ESTERI



H₂SO₄(konc) u reakciji služi kao dehidratacijsko sredstvo i katalizator.

ESTERI mineralnih kiselina



Salicilna kiselina je FENOL I KISELINA. U ovoj reakciji kao FENOL pa se esterificira anhidridom.

Zadatak Prikaži reakcije:

- oksalna kiselina + Ca(OH)₂:
 $\text{HOOC-COOH} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \left(\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \right) \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, (COO)₂Ca – kalcijev oksalat netopljiv u vodi (bubrežni kamenac)
- zagrijavanje oksalne kiseline:
 $\text{HOOC-COOH} \xrightarrow[\text{6-8bar}]{\Delta} \text{HCOOH} + \text{CO}_2$
- ugljični monoksid + NaOH
 $\text{CO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa}$
 $\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{NaHSO}_4$ – jača kiselina istiskuje slabiju
- dobivanje CO iz HCOOH pomoću H₂SO₄(konc.)
 $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{konc.})} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, H₂SO₄(konc.) – dehidratacijsko sredstvo
- $$\text{H}-\overset{+3}{\text{C}}=\overset{-2}{\text{O}} + 2[\overset{+1}{\text{Ag}}(\text{NH}_3)_2]\overset{-1}{\text{O}}\text{H} \rightarrow 2\overset{0}{\text{Ag}} + \overset{+4}{\text{C}}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$$

srebrno zrcalo

MRAVLJA KISELINA razlikuje se od ostalih jer joj je karbonilna skupina vezana na vodikov atom, a ne za C-atom kao u ostalim karboksilnim kiselinama pa se ponaša KAO ALDEHID.

Mravlja kiselina ima svojstvo KISELINA i ANHIDRIDA reducira Tollensov reagens.

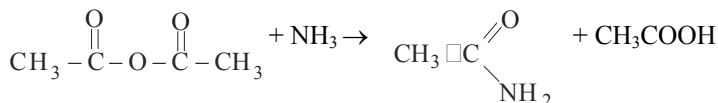
- $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CaSO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$, nema reakcije jer slabija kiselina ne može istisnuti jaču iz njene soli

Zadatak Octena kiselina ima maseni udio 0.09, a može se smatrati da je gustoća octa 1gcm^{-3} . Izračunaj množ. konc. octene kiseline u octu.

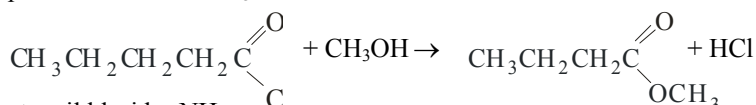
$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{\gamma}{M} = \frac{\rho \cdot w}{M} = \frac{0.09 \cdot 1000\text{gdm}^{-3}}{60\text{gmol}^{-1}} = 1.5\text{mol dm}^{-3}$$

Zadatak Doprvi reakciju:

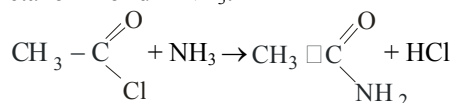
a) acetanhidrid + NH_3 :



b) pentanoil klorid + CH_3OH :



c) etanoil klorid + NH_3 :



Zadatak ClCH_2COOH klorooctena, Cl_2CHCOOH diklorooctena, ClCCOOH triklorooctena, CH_3COOH octena. Koja kiselina je:

- najjača
- najslabija?

Odgovor: $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{ClCH}_2\text{COOH} < \text{Cl}_2\text{CHCOOH} < \text{ClCCOOH}$

SUPSTITUIRANE KISELINE SU JAČE OD OSNOVNIH KISELINA

Primjer $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ je:

- amonijev etanoat (acetat)
- amonijev etilat

Odaberi točan odgovor!

MASTI, ULJA I VOSKOVI

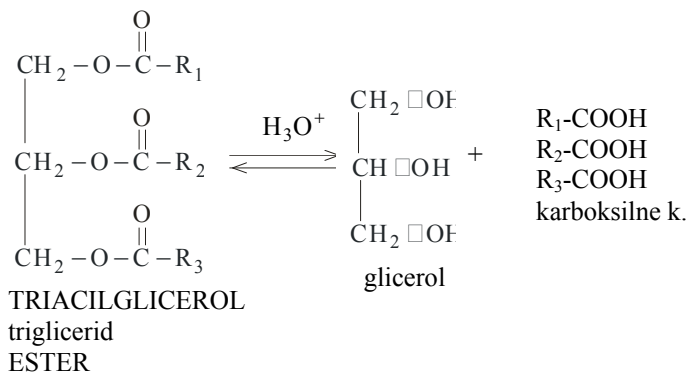
Masti i ulja su esteri viših masnih kiselina (više od 12 C-atoma) i trovalentnog alkohola glicerola.

Voskovi su esteri VIŠIH masnih kiselina i viših alkohola (više od 4 C-atoma).

VIŠE MASNE KISELINE, opća formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, ako je jedna $-\text{COOH}$.

MIRISTINSKA K. (TETRADEKANSKA) C_{14} , $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$	} ZASIĆENE, PRETEŽNO U MASTIMA
PALMITINSKA K. (HEKSADEKANSKA) C_{16} , $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	
STEARINSKA K. (OKTADEKANSKA) C_{18} , $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	
OLEINSKA K. (cis-9-oktadecenska) C_{18} , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	} NEZASIĆENE PRETEŽNO U ULJIMA
LINOLNA ILI LINOLEINSKA K. (cis-9-cis-12-oktadekadienska) C_{18} , $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	
LINOLENSKA K. (cis-9-cis-12-cis-15-oktadekatrienska) C_{18} , $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	

AGREGATNO STANJE: ZASIĆENE-ČVRSTO, NEZASIĆENE-TEKUĆE

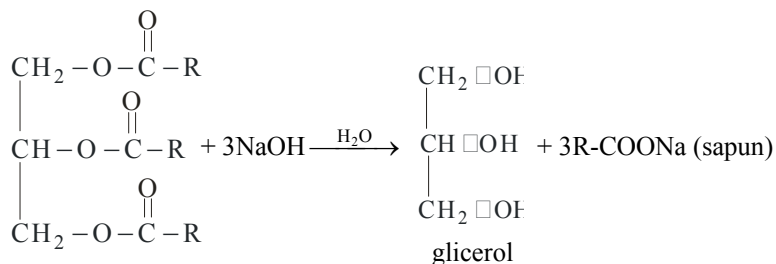


JODNI BROJ prikazuje masu joda utrošenog u reakciji ADICIJE za 100 g masti ili ulja, KVANTITATIVNI TEST na nezasićenost masti i ulja.

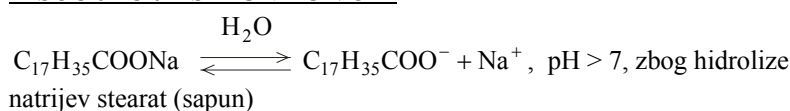
HIDROLIZOM MASTI (ULJA) u KISELOM NASTAJE GLICEROL I VIŠE MASNE KISELINE.

HIDROLIZA u LUŽNATOM → glicerol + soli viših masnih kiselina tj. SAPUNI (natrijevi-tvrđi, kalijeви-meki)

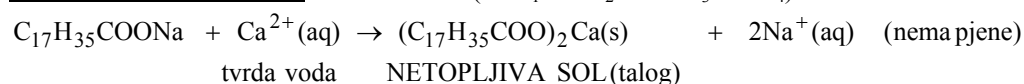
SAPUNI SU SOLI VIŠIH MASNIH KISELINA.



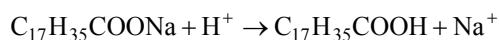
DISOCIJACIJA SAPUNA U VODI



SAPUN U TVRDOJ VODI – SE TALOŽI ($\text{SOL}_1 + \text{SOL}_2 \rightarrow \text{SOL}_3 + \text{SOL}_4$)



SAPUN U KISELOJ OTOPINI – NE MOŽE UKLONITI NEČISTOĆE



NETOPLJIVA MASNA KISELINA

Zadatak: Poredaj spojeve prema porastu tališta: CH_3COOH , CH_3COONa , CH_3-CH_3 , CH_3CH_2OH .
Odgovor: $CH_3-CH_3 < CH_3CH_2OH < CH_3COOH < CH_3COONa$ – najviše t_f ima ionski kristal, a najmanje nepolarni ugljikovodici. K. k. zbog druge vodikove veze imaju više t_f od alkohola.

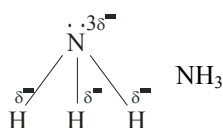
AMINI

Organski spojevi koji se smatraju derivatima amonijaka NH_3 .

NH_3 je baza pa su i amini BAZE, zbog slobodnog el. para na N (dušiku).

PODJELA AMINA

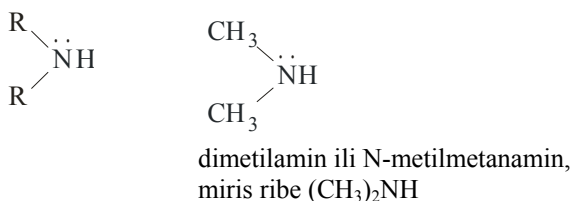
PRIMARNI AMINI:



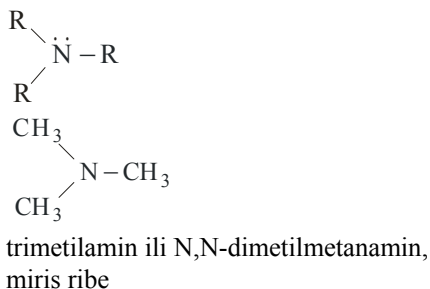
R-NH₂

CH_3-NH_2 metilamin – PLIN! (etanamin), miris NH_3

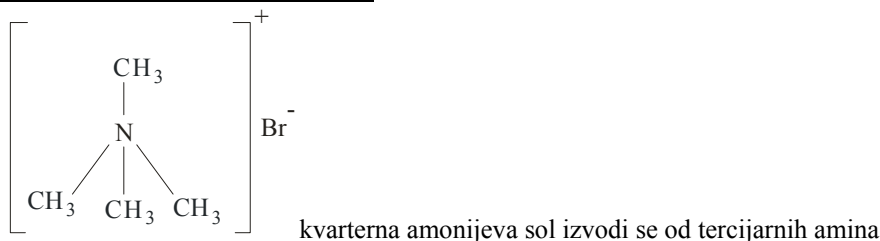
SEKUNDARNI AMINI:



TERCIJARNI AMINI:



KVARTERNE AMONIJEVE SOLI



R = alkil – alifatski amini

R = aril – aromatski amini

STRUKTURA AMINA – KRNJA PIRAMIDA kao NH_3

ALIFATSKI AMINI JAČE SU BAZE OD NH_3 .

AROMATSKI AMINI SLABIJE SU BAZE OD NH_3 .

Zadatak Poredaj prema porastu bazičnih svojstava: NaOH, NH₃, C₆H₅NH₂, CH₃-NH₂!

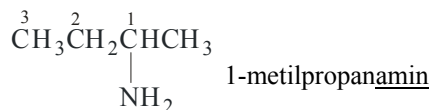
Odgovor: C₆H₅NH₂ < NH₃ < CH₃-NH₂ < NaOH

RASTE BAZIČNOST!

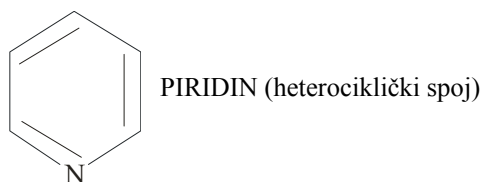
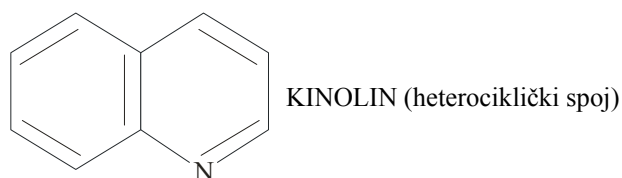
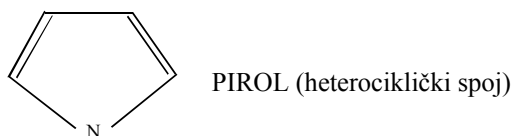
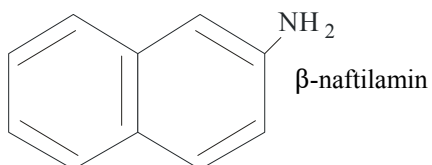
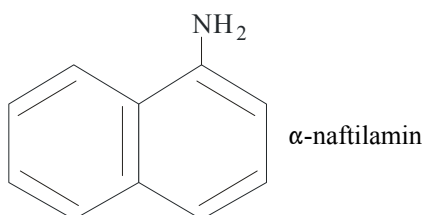
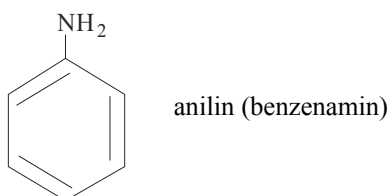


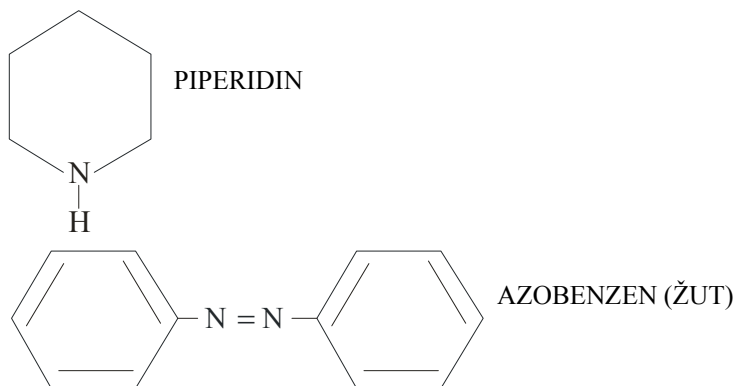
NAZIVLJE AMINA

CH₃NH₂ etilamin (metanamin)



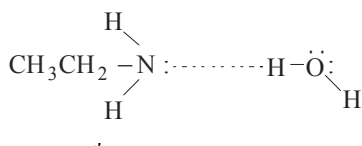
HO-CH₂¹-CH₂²-NH₂ 2-aminoetanol





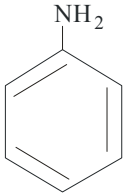
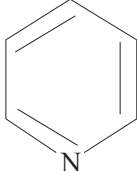
FIZIKALNA SVOJSTVA AMINA

Amini nižih M_r **TEKUĆINE** su dosta neugodna mirisa. Sličan NH_3 ili mirisu ribe. **DOBRO** su **TOPLJIVI** u H_2O jer slično alkoholima prave vodikove veze s molekulama H_2O .



alkohola, zbog slabih vodikovih veza.

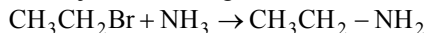
Tablica: Vrelišta i tališta nekih amina

Naziv spoja	Struktura	$t_f/^{\circ}\text{C}$	$t_v/^{\circ}\text{C}$
metilamin	CH_3NH_2	-93	-6,5
etilamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-81	16,6
propilamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-81	48
butilamin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	-49	78
dimetilamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	-93	7
dietilamin	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-48	56
trimetilamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-117	3
trietilamin	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	-114	89
anilin		-6	43
piridin		-42	35

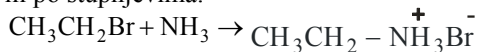
Truljenjem mesa nastaju kao produkti razgradnje proteina otrovni diamini vrlo neugodna mirisa: kadaverin (1,5-pentadiamin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) i putrescin (1,4-butandiamin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

PRIPRAVA AMINA

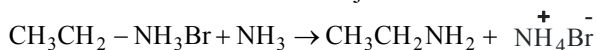
1. Reakcijom alkilhalogenida s NH_3 :



ili po stupnjevima:

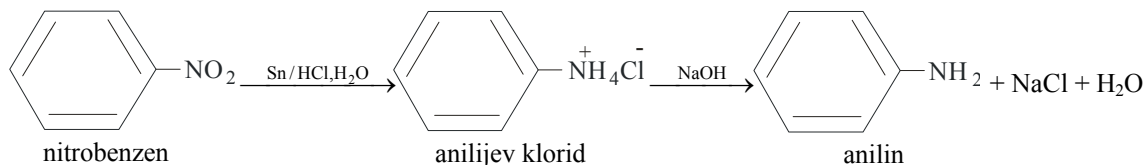


etilamonijev bromid

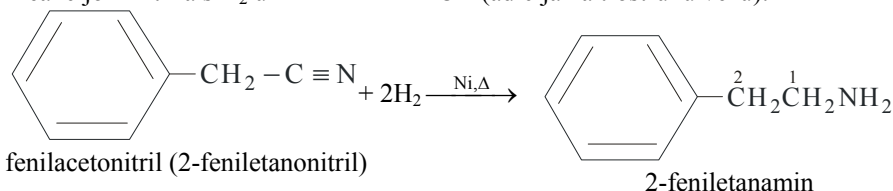


NH_3 – mora biti u suvišku da ne nastane dimetilamin i trimetilamin.

2. Redukcijom nitrosojeva s H_2 :

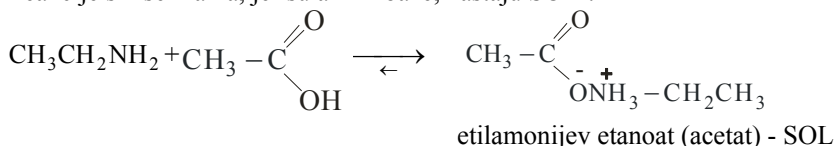


3. Reakcijom nitrila s H_2 uz KATALIZATOR (adicija na trostruku vezu):

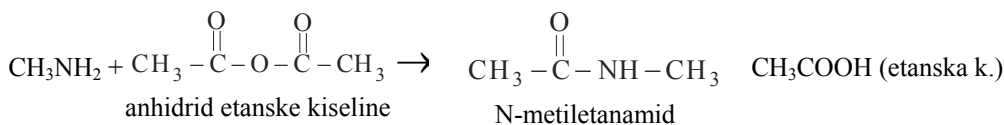
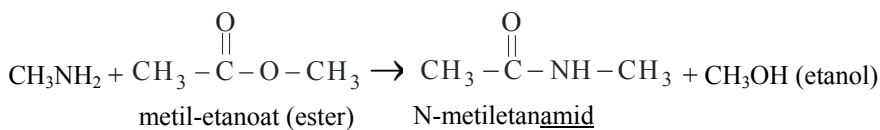
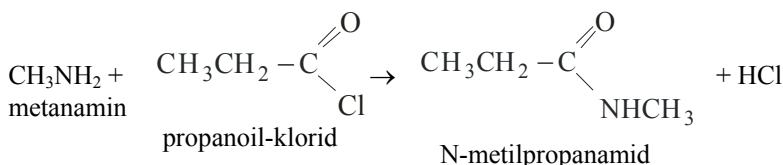


KEMIJSKA SVOJSTVA AMINA

1. Reakcije s kiselinama, jer su amini baze, nastaju SOLI.



2. REAKCIJE S DERIVATIMA KARBOKSILNIH KISELINA, nastaju AMIDI.
S ACIL-KLORIDIMA, ESTERIMA I ANHIDRIDIMA K.K. AMINI DAJU AMIDE kao produkte.



ALKALOIDI – amini u prirodi

Organski spojevi bazičnih svojstava koji sadrže dušikove atome. Tu skupinu spojeva zovemo zajedničkim imenom ALKALOIDI. U prirodi uglavnom nastaju iz aminokiselina. Većinom su otrovni spojevi, gorkog okusa, s izrazito farmakološkim učinkom pa se koriste u medicini, ali se i nažalost često zloupotrebljavaju. Najpoznatiji su: KOFEIN, NIKOTIN, MORFIN, KOKAIN.

AMINOKISELINE

Aminokiseline prirodni spojevi koji sadrže dvije funkcionalne skupine u molekuli.

To su KARBOKSILNA $-\text{COOH}$ i AMINOSKUPINA $-\text{NH}_2$.

$-\text{COOH}$ daje KISELI KARAKTER } AMINOKISELINE SU AMFOTERNI
 $-\text{NH}_2$ daje BAZIČNI KARAKTER } SPOJEVI

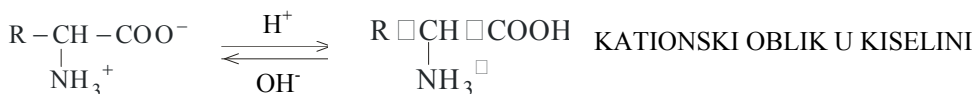
OPĆA FORMULA α -AMINOKISELINA; α znači da je NH_2 vezana na C-atom neposredno uz $-\text{COOH}$.



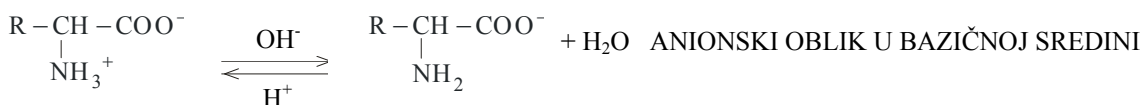
U vodenoj otopini aminokiseline se nalaze u obliku dipolnog iona ili zwitter iona ili UNUTARNJE SOLI.



U KISELOM (ima svojstvo baze):



U LUŽNATOM (ima svojstvo kiseline):



pH vrijednost pri kojoj je aminokiselina u obliku DIPOLNOG IONA zove se IZOELEKTRIČNA TOČKA.

Karakteristična je za svaku aminokiselinu.

20 aminokiselina ima vitalnu ulogu, 10 ESENCIJALNIH (bitnih) i 10 NEESENCIJALNIH – organizam ih može sintetizirati (nebine).

FIZIKALNA SVOJSTVA AMINOKISELINA

A.K. su bezbojne kristalne krutine VISOKIH TALIŠTA od $186\text{--}344^\circ\text{C}$. Visoka t_f je posljedica polarnih ionskih osobina unutarnjih soli. TOPLJIVOST RAZLIČITA i ovisi o strukturi R.

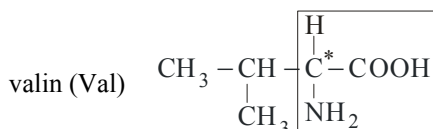
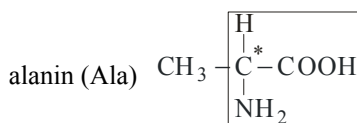
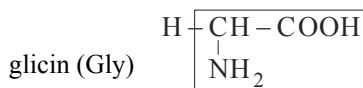
PROLIN, TREONIN, CISTEIN I LIZIN DOBRO TOPLJIVI, HISTIDIN, TRIPTOFAN, ASPARAGINSKA KISELINA I GLUTAMINSKA KISELINA VRLO SLABO.

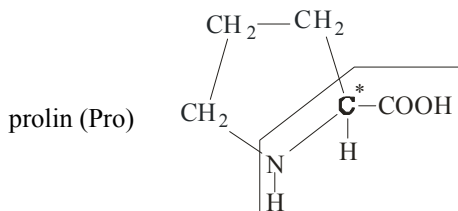
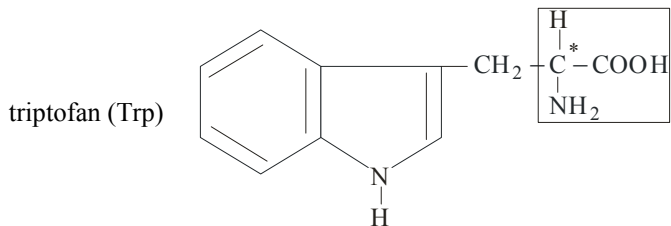
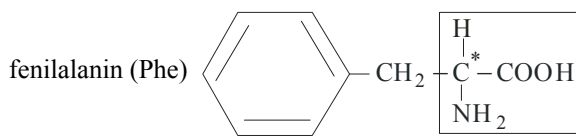
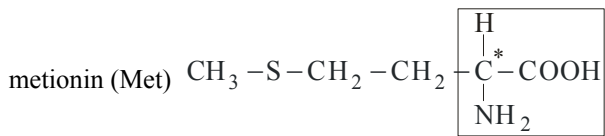
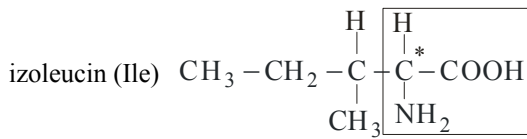
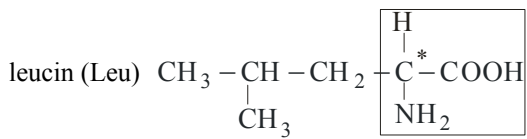
TOPLJIVOST SE POVEĆAVA DODATKOM KISELINE ILI BAZE jer tada poprimaju kationski ili anionski oblik.

NETOPLJIVE SU U NEPOLARNIM ORGANSKIM OTAPALIMA.

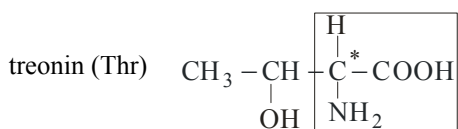
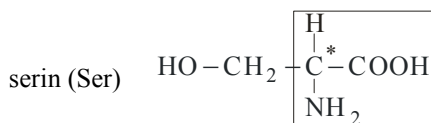
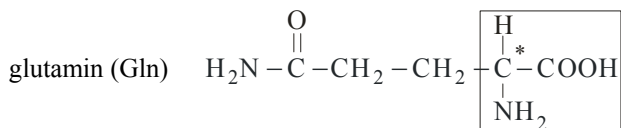
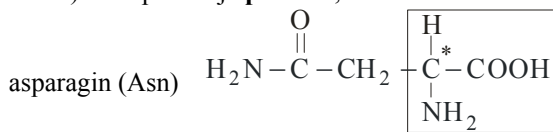
Najvažnije aminokiseline:

a) skupina R je nepolarna:

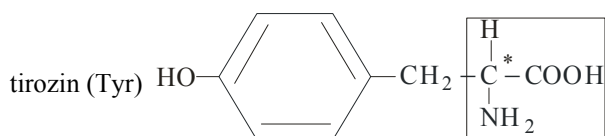
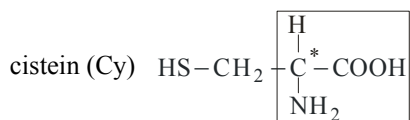
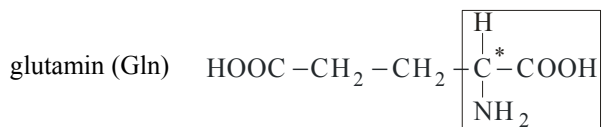
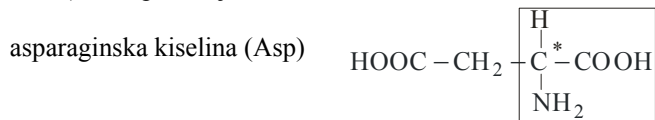




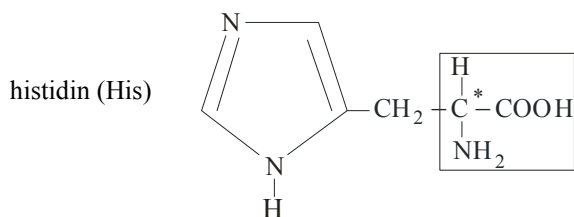
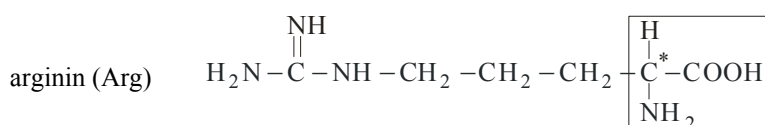
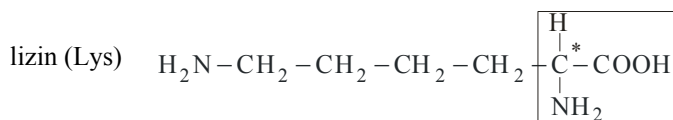
b) skupina R je **polarna**, ali neionizirana:



c) skupina R je **kisela**:



d) skupina R je **bazična**:



KEMIJSKA SVOJSTVA AMINOKISELINA

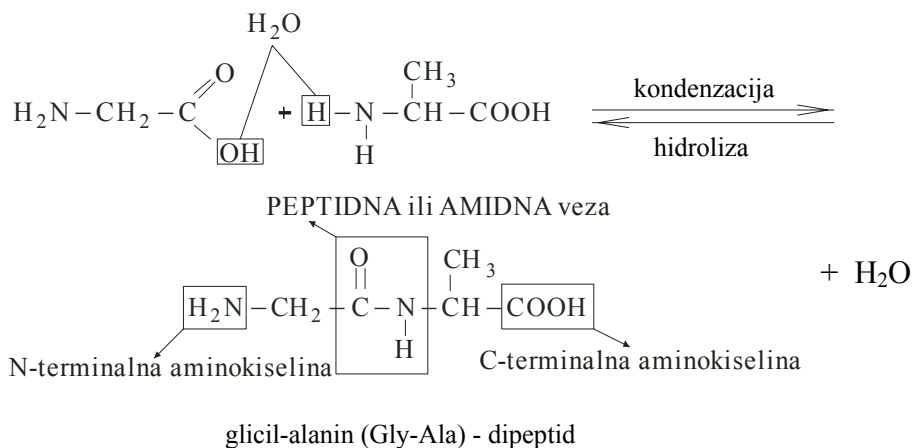
Kemijskim reakcijama nastaju životno važni spojevi PEPTIDI i PROTEINI.

DOKAZIVANJE aminokiselina – NINHIDRINSKA reakcija – nastaje ljubičasto obojenje – služi za KVALITATIVNO i KVANTITATIVNO ODREĐIVANJE amino kiselina.

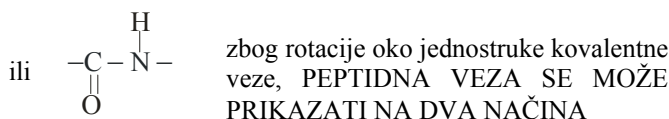
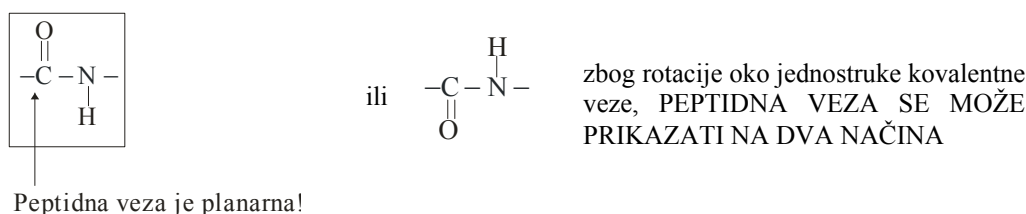
NASTAJANJE PEPTIDA

PEPTIDI SU AMIDI.

Podjela PEPTIDA: DIPEPTIDI (2 A.K.), OLIGOPEPTIDI (3-10 A.K.), POLIPEPTIDI (11-100 A.K.)



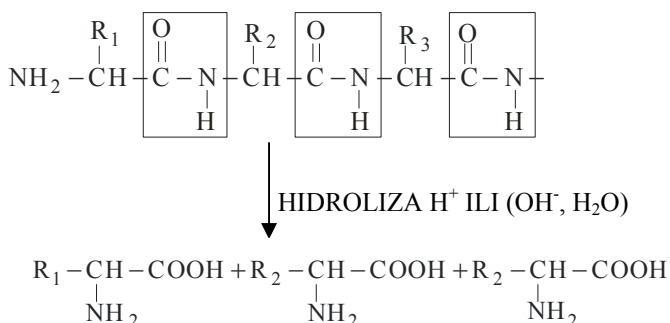
Iz dvije aminokiseline alanin i glicin mogu nastati 2 različita dipeptida, npr. glicil-alanin i alanil-glicin, dakle, bitan je poredak ili SEKVENCIJA AMINOKISELINA.



PROTEINI ILI BJELANČEVINE

Proteini sadrže više od 100 AK. Proteini su PRIRODNI POLIMERI vrlo velikog Mr (10^4 do 10^6).

HIDROLIZOM s NEKOM JAKOM KISELINOM ILI BAZOM RAZGRAĐUJU SE NA SVOJE SASTAVNE DIJELOVE – AMINOKISELINE.



VELIKU RAZLIČITOST PROTEINA UVJETUJE:

1. RAZLIČIT AMINOKISELINSKI SASTAV U PROTEINIMA (VRSTA A.K.)
2. RAZLIČIT BROJ AMINOKISELINA U PROTEINIMA
3. RAZLIČIT SLIJED ILI POREDAK (SEKVENCIJA) U PROTEINU

PRIMARNA STRUKTURA PROTEINA – je slijed A.K. u PROTEINU, npr. Gly-Ala ili Ala-Gly.

SEKUNDARNA STRUKTURA PROTEINA – međusobni prostorni razmještaj A.K. u nekom području polipeptidnog ili proteinskog lanca. Predložene su 2 sekundarne strukture: α -UZVOJNICA ili α -heliks i β -nabrani list.

TERCIJARNA STRUKTURA PROTEINA – Oblik proteina koji nastaje višestrukim savijanjem pri čemu molekula poprima kuglast oblik karakterističan za globularne (kuglaste) proteine, mioglobin.

Unutar strukture mogu nastati vodikove veze između različitih dijelova α -uzvojnice kao i disulfidne veze (kovalentne veze) - mioglobin

KVARTERNA STRUKTURA samo za proteine koji imaju više podjedinica - hemoglobin

PODJELA PROTEINA: JEDNOSTRANI I SLOŽENI ili KONJUGIRANI.

JEDNOSTAVNI – izgrađeni od aminokiseline povezanih peptidnom vezom, dijele se na:

- ALBUMINI – topljivi u vodi
- GLOBULINI – netopljivi u vodi

SLOŽENI PROTEINI – hidrolizom daju aminokiseline i spojeve neproteinske prirode, zovu se PROSTETIČNA SKUPINA. Složeni proteini dijele se na **glikoproteine** – proteini vezani na molekule ugljikohidrata, **kromoproteine** – proteini vezani na molekule spojeva nekih metala, npr. Mg, Fe, Cu, Mn i dr. Primjer kromoproteina je HEMOGLOBIN građen od četiri HEM-skupine (prostetična skupina), četiri atoma željeza i četiri polipeptidna lanca od kojih su dva i dva jednaki. HEM sadrži Fe^{2+} vezane za četiri atoma dušika. MIOGLOBIN – kromoprotein – nalazi se u tkivu mišića.

BIURET REAKCIJA je TEST REAKCIJA na spojeve s PEPTIDNOM VEZOM.

Bjelančevine s ionima Cu^{2+} u lužnatom OH^- daje karakteristično crvenoljubičasto obojenje.

KSANTOPROTEINSKA REAKCIJA – test reakcija sa HNO_3 (konc.) nastaje ŽUTI TALOG (za peptidnu vezu).

NINHIDRINSKA REAKCIJA – test reakcija S NINHIDRINOM DAJE LJUBIČASTO OBOJENJE (za aminokiseline).

ENZIMI

Enzimi su biokatalizatori koji katalitički djeluju na SVE PROCESE u stanici a sudjeluju u izmjeni energije između stanice i njezine okoline.

NASTAVAK ZA ENZIME –AZA, npr. LAKTAZA – enzim za probavu mliječnog šećera.

Nazivlje enzima – naziv dobivaju prema zadacima koje obavljaju ili prema supstratu (molekuli) na koju djeluje.

Naziv enzima	Reakcije koje kataliziraju
LIAZE	ELIMINACIJA
OKSIDOREDUKTAZE	REDOKS-REAKCIJE
HIDROLAZE	HIDROLIZA
SINTAZE	SINTEZA
TRANSFERAZE	PRIJENOS FUNKCIONALNIH SKUPINA
UREAZA	RAZGRADNJA UREE
IZOMERAZE	IZOMERIZACIJA
PROTEAZE	HIDROLIZA PROTEINA
LAKTAZA	HIDROLIZA MLIJEČNOG ŠEĆERA
KATALAZA	RAZGRADNJA VODIKOVA PEROKSIDA H_2O_2

GRAĐA ENZIMA

ENZIMI SU PROTEINI (VITAMINI NISU PROTEINI)

Svaka molekula enzima ima jedan dio koji je sposoban vezati molekule supstrata, taj dio se naziva AKTIVNO MJESTO.

AKTIVNO MJESTO IZGRAĐENO JE OD AMINOKISELINA. ENZIMI I SUPSTRAT PRIVLAČE SE ZBOG SVOJIH POLARNIH ILI IONSKIH SKUPINA. SUPSTRAT je vrsta molekule na koju djeluje enzim.

JEDAN ENZIM katalizira samo jednu reakciju ili nekoliko srodnih reakcija. Enzim snižava energiju aktivacije.

DJELOVANJE ENZIMA – JEDNADŽBA!

ENZIM + SUPSTRAT → KOMPLEKS ENZIM-SUPSTRAT → ENZIM + PRODUKT ili

E + S → ES → E + P

ENZIMI DJELUJU KAO KLJUČ I BRAVA!

Na aktivnost ENZIMA UTJEČE: temperatura, pH, koncentracija enzima i supstrata i drugo.

-ako je temperatura viša aktivnost je viša, ali ne smije biti previsoko, jer se **DENATURIRAJU**, pri nižim temperaturama se aktivnost smanjuje.

-mora biti određeni pH, karakterističan za svaki enzim

-zračenje kratkih valnih duljina – UV, rendgensko, γ -zračenje, smanjuje koncentraciju enzima

-INHIBITORI – male molekule ili ioni, ometaju aktivnost enzima; inhibitori mogu biti IREVERZIBILNI i REVERZIBILNI.

-IREVERZIBILNI INHIBITORI – vrlo često se vežu kovalentno (čvrsto) na aktivno mjesto, npr. nervni otrovi.

-REVERZIBILNI INHIBITORI – se vežu slabim vezama na aktivno mjesto enzima, zovu se konkurentni ili kompeticijski inhibitori; neki inhibitori se vežu bilo gdje na enzim i zovu se nekonkurentni ili nekompeticijski inhibitori.

-AKTIVATORI – aktiviraju jedan ili više enzima. To mogu biti IONI METALA Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} . Oni na neke enzime mogu djelovati kao aktivatori a ne neke kao inhibitori.

AKTIVATORI su i KOENZIMI – neproteinski spojevi, primjerice neki VITAMINI.

AKTIVATORI MOGU BITI: IONI METALA - Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} ili KOENZIMI – neki vitamini.

VITAMINI NISU PROTEINI!

Vitamini su organski spojevi većinom složenog sustava koji se nalaze u hrani u malim količinama.

UGLJIKOHIDRATI

Opća formula za većinu ugljikohidrata je: $C_n(H_2O)_{\frac{2}{m}}$

Nastaju fotosintezom: $XCO_2 + XH_2O \xrightarrow{\text{klorofil, svjetlost}} (CH_2O)_n + XH_2O$

Proces se sastoji od niza pojedinačnih reakcija kojima upravljaju biokatalizatori enzimi.

PODJELA ugljikohidrata:

MONOSAHARIDI – sadrže jedan šećer

OLIGOSAHARIDI – sadrže 2 – 10 molekula monosaharida

POLISAHARIDI – sadrže više od 10 molekula monosaharida

NOMENKLATURA UGLJIKOHIDRATA

Prema IUPAC vrlo složena pa se koriste trivijalna imena.

1. glede FUNKCIONALNE skupine:

ALDOZE	} nastavak -OZE
KETOZE	

2. glede broja C atoma:

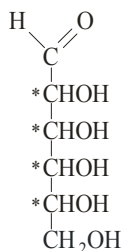
TRIOZE – gliceroldehid i dihidroksiketon
TETROZE
PENTOZE – riboza i deoksiriboza
HEKSOZE – glukoza, fruktoza, galaktoza

MONOSAHARIDI

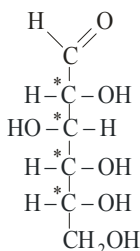
Formula: $C_6H_{12}O_6$

Glukoza – $C_6H_{12}O_6$ – DEKSTROZA jer zakreće ravninu polarizirane svjetlosti u desno, oznaka \oplus , \curvearrowright
u smjeru kazaljke na satu.

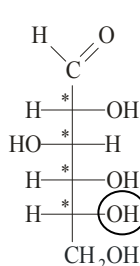
GLUKOZA je ALDO-HEKSOZA $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C \\ | \\ H \end{array}$



glukoza ili
pentahidroksiheksanal



D-(+)-glukoza
(D-aldoheksoza)

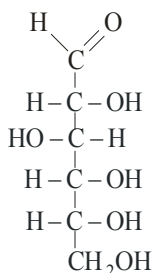


Fisherova
projekcijska
formula

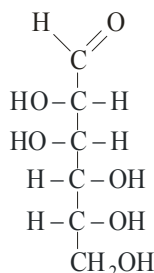
← na desnoj strani

GLUKOZA ima 4 SIMETRIČNA (ANOMERNA ili KIRALNA) C atoma.

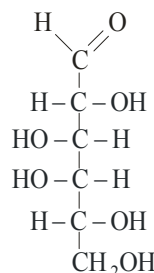
Broj STEREOIZOMERA je 2^n , n = broj KIRALNIH C atoma, to znači da glukoza ima $2^4 = 16$ stereoizomera, od kojih su stabilni: glukoza, manozna i galaktoza.



glukoza



manozna



galaktoza

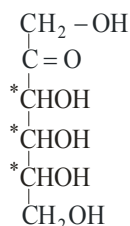
Od 16 stereoisomera može nastati 8 parova ENANTIOMERA, tj. spojeva koji se odnose kao predmet i slika u ogledalu (lijeva i desna ruka, lijeva i desna cipela). STEREOIZOMERI koji nisu ENANTIOMERI, a pojavljuje se kod spojeva s dva ili više asimetrično supstituiranih ugljikovih atoma zovu se DIJASTEREOIZOMERI.

⇒ Enantiomeri imaju ista FIZIKALNA SVOJSTVA, osim zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti.

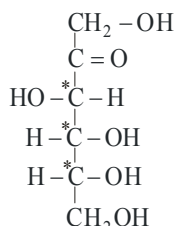
DIJASTEREOIZOMERI – imaju SVA FIZIKALNA SVOJSTVA RAZLIČITA.

FRUKTOZA – C₆H₁₂O₆ – LEVULOZA jer ZAKREĆE ravninu polarizirane svjetlosti u lijevo, oznaka ⊖, tj. Suprotno od smjera kazaljke na satu ↺.

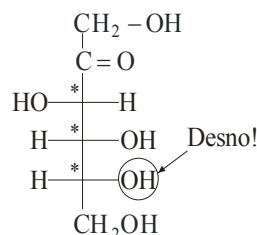
FRUKTOZA je KETOHEKSOZA >C=O



fruktoza ili
pentahidroksi-2-heksanon
D(-)-FRUKTOZA

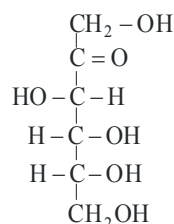


FRUKTOZA

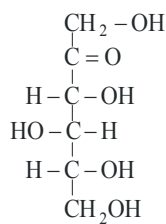


Fruktoza ima 3 kiralna C atoma, znači ima $2^3 = 8$ STEREOIZOMERA, od kojih može nastati 4 para ENANTIOMERA.

Stabilni izomeri su: FRUKTOZA i SORBOZA



FRUKTOZA
D(-) fruktoza

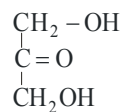


SORBOZA

STEREOIZOMERI MONOSAHARIDA

Vrste stereoisomera: ENANTIOMERI koji su zrcalne slike i DIJASTEREOIZOMERI koji nisu zrcalne slike.

Svi monosaharidi osim KETOTRIOZE su KIRALNI, tj. imaju jedan ili više asimetričnih C atoma. KIRALNI C atomi UZROKUJU ZAKRETANJE RAVNINE POLARIZACIJE SVJETLOSTI.

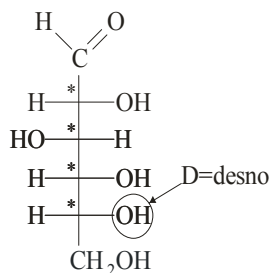


dihidroksi aceton

RELATIVNA KONFIGURACIJA

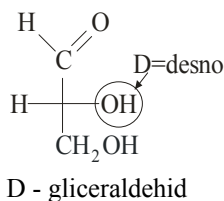
U kemiji ugljikohidrata i aminokiselina još uvijek se rabi stari način obilježavanja KONFIGURACIJE KIRALNIH SPOJEVA ZNAKOVIMA D, L (desno, lijevo) umjesto novog R i S.

RELATIVNA KONFIGURACIJA – uspoređivanje konfiguracije s konfiguracijom GLICERALDEHIDA.

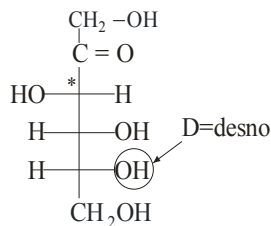


D - (+) glukoza

L - (-) glukoze nema u prirodi!



D - gliceraldehid



D - (-) fruktoza

D ili R konfiguracija znači da se –OH koja se nalazi na PREDZADNJEM C atomu nalazi na DESNOJ strani kao kod D – gliceraldehida s kojim se uspoređuje. Svi su takvi spojevi iz D – serije.

L ili S konfiguracija znači da je –OH na lijevoj strani.

⇒ oznake D, L (R, S) označavaju položaj –OH na predzadnjem C atomu.

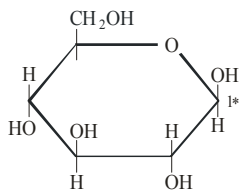
Oznake (+) i (-) pokazuju smjer zakretanja polarizirane svjetlosti.

(+) u smjeru kazaljke na satu. ↻

(-) u smjeru suprotnom od kazaljke na satu. ↻

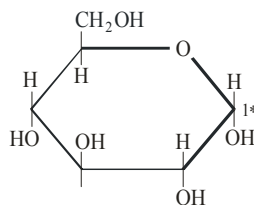
CIKLIČKE STRUKTURE MONOSAHARIDA (CIKLIČKI POLUACETALI)
(CIKLIČKI POLUKETALI)

U vodenoj otopini –OH skupina vezana na C₅ i aldehidna skupina –CHO reagiraju, tj. –OH skupina se adira na aldehidnu i nastaje ciklički stabilnija konfiguracija glukoze koja se zove CIKLIČKI POLUACETAL, šesteročlani heterociklički prsten, sedlaste konfiguracije. Ovako nastaje novi asimetrično supstituirani C atom, tj. ANOMERNI C atom koji može imati dvije različite konfiguracije, dva stereoizomera α- i β-D–glukoze koje se razlikuju po fizikalnim svojstvima.



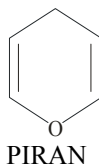
β-D–glukoza
β-D–glukopiranoza

≠



α-D–glukoza
α-D–glukopiranoza

1* znači ANOMERNI (asimetrični) C atom
HAWORTOVE PROJEKCIJSKE FORMULE
Šećeri koji sadrže šesteročlani prsten zovu se PIRANOZE – prema PIRANU



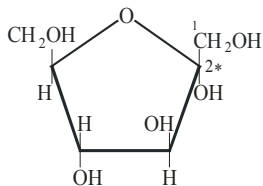
PIRAN

α– konfiguracija – POLUACETALNA –OH ISPOD ravnine

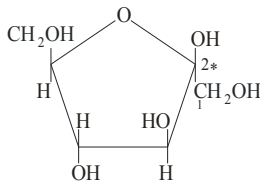
β– konfiguracija – POLUACETALNA –OH IZNAD ravnine

FRUKTOZA – HAWORTOVE formule

Ciklička stabilnija struktura nastaje u vodenoj otopini adicijom –OH na C₅ i KETO skupine na C₂. Tako nastaje POLUKETALNI (POLUACETALNI) oblik. Taj C atom je ANOMERNI C atom.



α-D–fruktoza
α-D–fruktoFURANOZA



β-D–fruktoza
β-D–fruktoFURANOZA

2* ANOMERNI C atom

FURANOZA prema FURANU



FURAN

OLIGOSAHARIDI – 2-10 MONOSAHARIDA (jedinica)

$C_{12}H_{22}O_{11}$ – formula disaharida

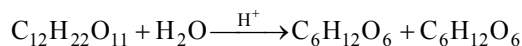
DISAHARIDI – ugljikohidrati koji nastaju kondenzacijom dviju molekula šećera, uz izdvajanje jedne molekule vode. Disaharidi su GLIKOZIDI, a molekule šećera povezane su GLIKOZIDNOM VEZOM (–C–O–C–) kao alkilne skupine u eterima.

1. SAHAROZA – $C_{12}H_{22}O_{11}$ (konzumni šećer)

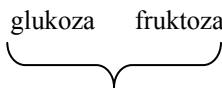
Saharoza je građena od: GLUKOZE i FRUKTOZE

GLIKOZIDNA VEZA: ($\alpha 1 - \beta 2$) – glikozidna veza

Hidrolizom saharoze u kiselom dobiva se smjesa jednake količine glukoze i fruktoze koja se zove INVERTNI šećer.

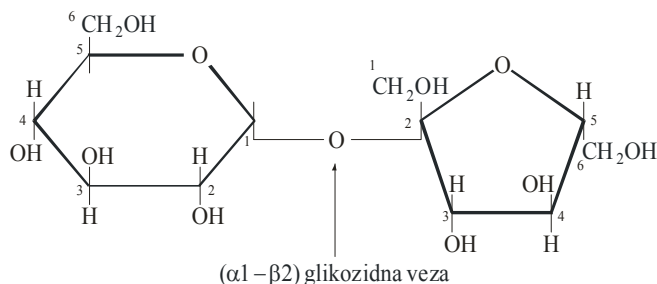


saharoza – zakreće
ravninu svjetlosti
udesno!



INVERTNI ŠEĆER – zakreće ravninu
polarizirane svjetlosti ulijevo!

INVERZIJA – promjena smjera zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti, dobivena smjesa zove se INVERTNI ŠEĆER



MUTAROTACIJA – PROMJENA SPECIFIČNOG ZAKRETANJA KUTA SVJETLOSTI

Ona je posljedica prelaženja α -D-glukoze u β -D-glukozu preko aldehidnog oblika i obrnuto.

Npr.: vodena otopina α -D-glukoze kut mijenja od $+112^\circ$ na $+53^\circ$. β -D-glukoze kut zakretanja je od $+19^\circ$ do $+53^\circ$.

SVI ŠEĆERI koji imaju slobodnu hidroksilnu skupinu na anomernom C atomu jesu REDUCIRAJUĆI ŠEĆERI.

Saharoza je NEREDUCIRAJUĆI šećer, jer nema slobodnu hidroksilnu –OH skupinu na anomernom C atomu, ne pokazuje mutarotacije.

2. LAKTOZA – $C_{12}H_{22}O_{11}$, mliječni šećer – građena je od: GLUKOZE i GALAKTOZE.

Veza između glukoze i galaktoze je $\beta(1-4)$ – glikozidna veza

LAKTOZA je REDUCIRAJUĆI ŠEĆER.

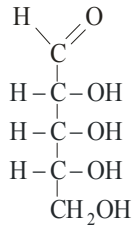
3. MALTOZA – $C_{12}H_{22}O_{11}$ – građena je od DVIJE GLUKOZE, povezane $\alpha(1-4)$ – glikozidnom vezom.

MALTOZA je REDUCIRAJUĆI ŠEĆER.

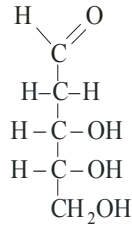
4. CELOBIOZA – $C_{12}H_{22}O_{11}$ – građena je od DVIJE GLUKOZE, povezane $\beta(1-4)$ – glikozidnom vezom

Celobioza nastaje hidrolizom celuloze – REDUCIRAJUĆI JE ŠEĆER.

PENTOZE – RIBOZE i 2-DEOKSIROBOZA



D – RIBOZA
(ALDOPENTOZA)
(u RNA)



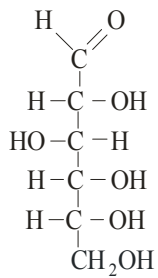
2-DEOKSI-D-RIBOZA
(u DNA)

REAKCIJE MONOSAHARIDA

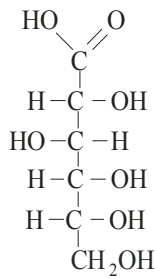
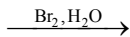
Glukoza i ostali monosaharidi daju uobičajene reakcije za hidroksilnu i karboksilnu skupinu, koje smo upoznali kod reakcija aldehida i ketona.

ALDOZE REDUCIRAJU Tollensov reagens – POZITIVAN TEST – istaloži se srebro i Fehling, pri čemu nastaje crveni talog Cu_2O .

⇒ s blagim oksidansima aldoze se oksidiraju u određene kiseline

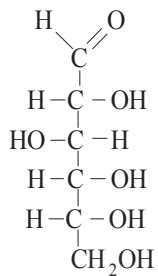


D – glukoza

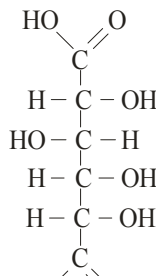


GLUKONSKA KISELINA

⇒ s jakim oksidansima, npr. HNO_3 , aldoze oksidiraju u DIKARBOKSILNE KISELINE.

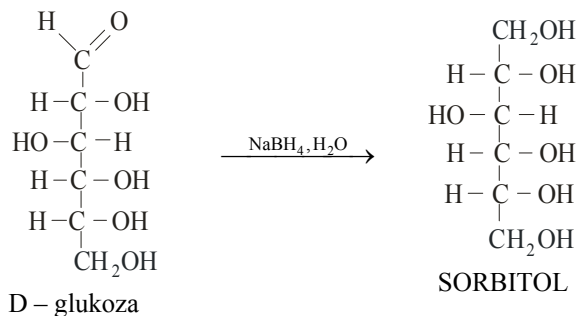


D – glukoza

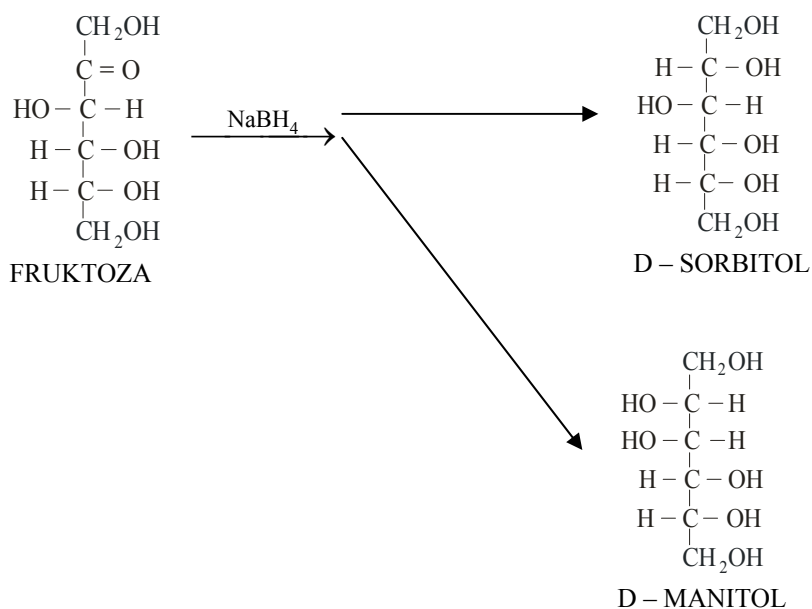


GLUKARNA KISELINA

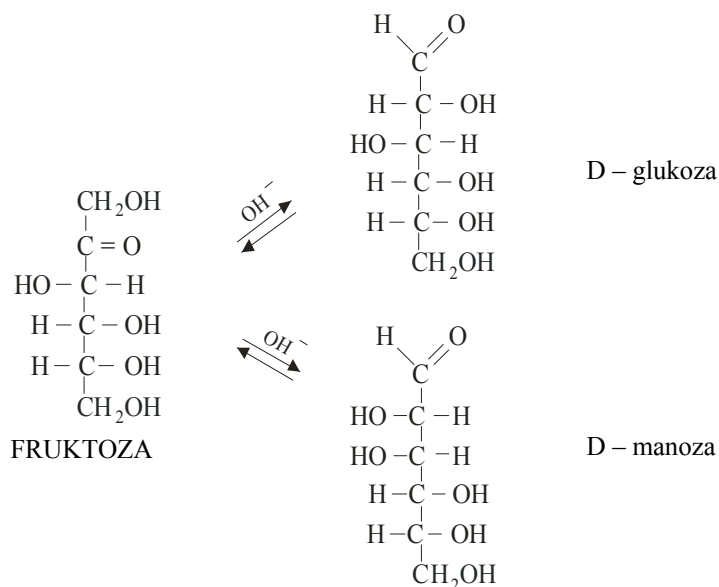
⇒ ALDOZE i KETOZE mogu se reducirati u GLICITOLE (alkoholi) uz reducens NaBH_4 . Važan glicitol je alkohol SORBITOL – važan za sintezu C vitaminakoji se može dobiti REDUKCIJOM GLUKOZE.



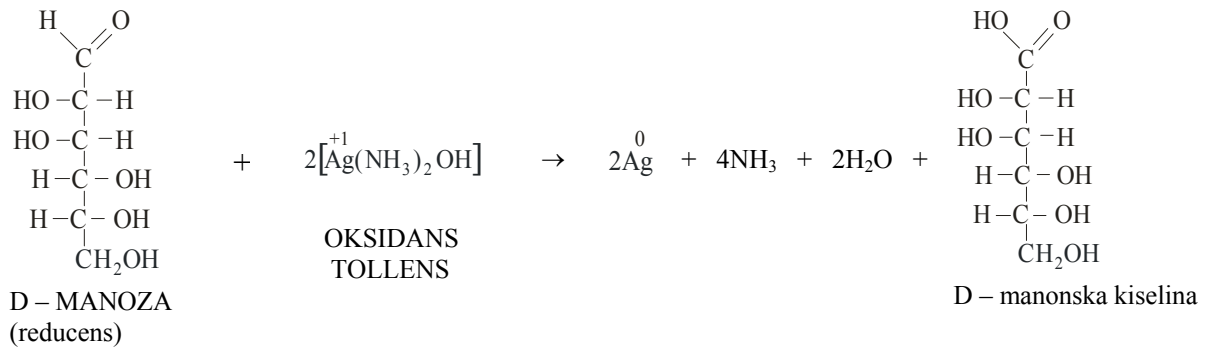
⇒ redukcijom ketonske karbonilne skupine nastaje SEKUNDARNA ALKOHOLNA SKUPINA.



⇒ FRUKTOZA REDUCIRA Tollens i Fehling u lužnatom, iako je ketoza jer prelazi u D – glukozu i D – manozu.



⇒ ALDOZE REDUCIRAJU Tollens i Fehling

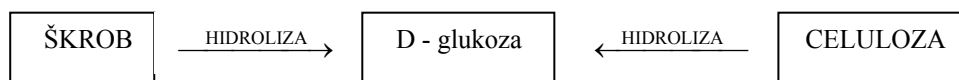


POLISAHARIDI

ŠKROB, CELULOZA i GLIKOGEN (ANIMALNI ŠKROB)

Formula – $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

ŠKROB – REZERVNI POLISAHARID – građen od molekula glukoze



ŠKROB se sastoji od 2 različite strukture: AMILOZE i AMILOPEKTINA

AMILOZA (20%) – UZVOJNICA, nerazgranati polimer, netopljiv u vodi, sladak.

Molekule glukoze vezane $\alpha(1-4)$ – glikozidnom vezom.

AMILOPEKTIN (80%) – razgranati polimer, topljiv u vodi, nije sladak.

Molekule glukoze vezane $\alpha(1-4)$ – glikozidnom vezom i $\alpha(1-6)$ – glikozidna veza, na mjestu grananja.

CELULOZA – GRADIVI POLISAHARID – građena od glukoze

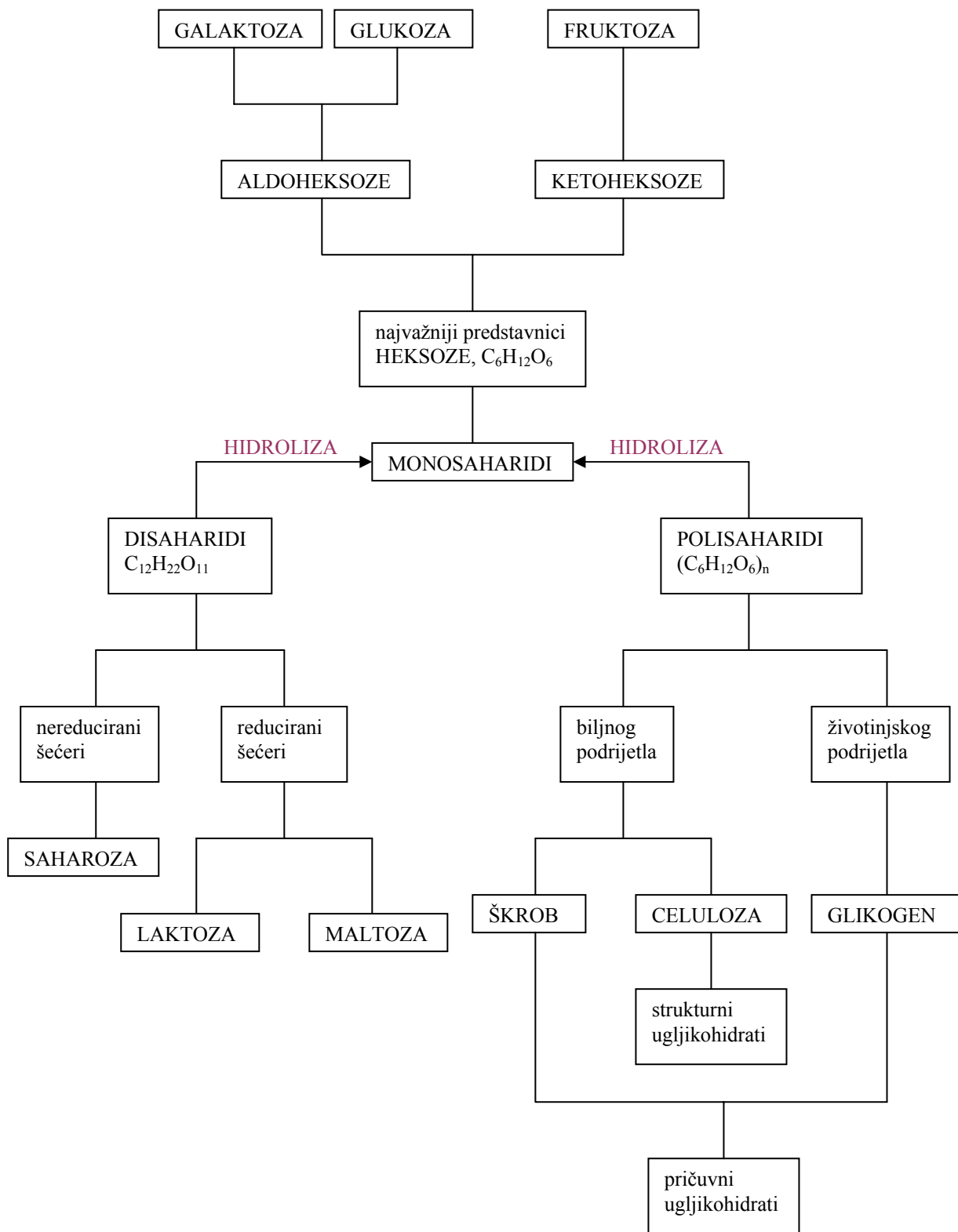
Molekule glukoze povezane su $\beta(1-4)$ – glikozidnom vezom, u paralelne lance međusobno povezane vodikovom vezom koja daje čvrstoću.

GLIKOGEN – REZERVNI POLISAHARID – sličan amilopektinu, više razgranat. Molekule glukoze međusobno povezane $\alpha(1-4)$ – glikozidnom vezom, pobočni lanci $\alpha(1-6)$ – glikozidnom vezom.

REAGENS za dokazivanje škroba je LUGOLOV REAGENS, tj. smjesa $\text{I}_2 + \text{KI}$. U reakciji nastaje plavo obojenje. (adsorpcija I_2 na površini)

RACEMIČNA SMJESA ili RACEMAT (R, S) – optički je INAKTIVAN. Oznaka (\pm), (R, S) ili (D, S) npr.

(S)-2-butanol. Racemična smjesa sastoji se od jednakih količina R- i S- enantiomera i optički je INAKTIVNA.



Crtež iz Organske kemije - Profil

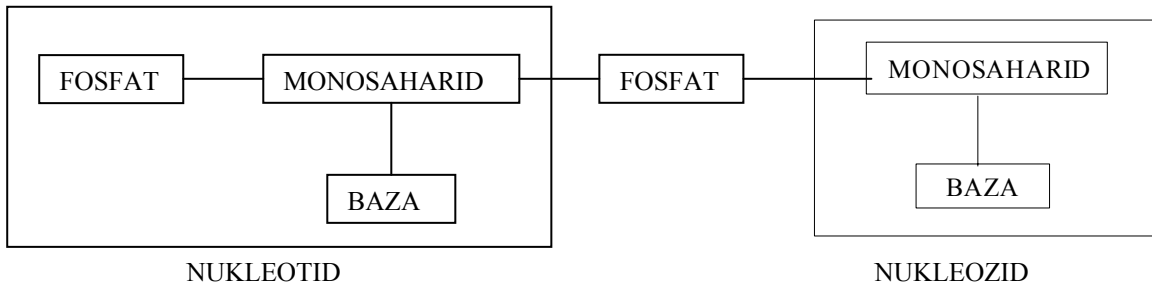
NUKLEINSKE KISELINE

Nukleinske kiseline su makromolekule ili biopolimeri (kao proteini i polisaharidi).

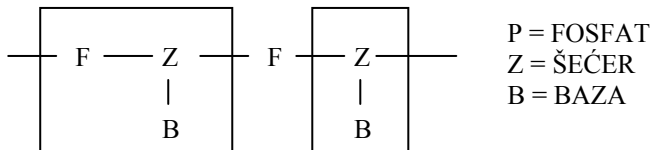
Nukleinske kiseline su POLIESTERI. Esterificira se H_3PO_4 i jedan od dva šećera riboza ili 2-deoksiriboza –OH u koju se uključuje jedna od pet baza PURINSKIH ili PIRIMIDINSKIH.

Sve su nukleinske kiseline polimeri građeni od FOSFATA (P), monosaharida (šećer) i baze.

Lanac je građen ovako:



Ili se lanac može prikazati:

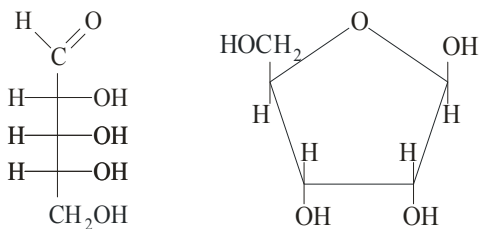


NUKLEOTID = osnovna strukturna jedinica nukleinske kiseline.

NUKLEOTID čine: fosfat, baza i šećer

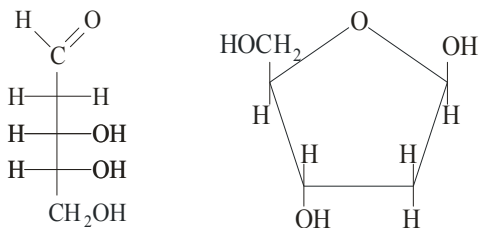
Šećeri koji ulaze u sastav nukleinskih kiselina

RIBOZA, $C_5H_{10}O_5$



Riboza ulazi u sastav RNA

2-DEOKSI-D-RIBOZA, $C_5H_{10}O_4$



2-DEOKSI-D-RIBOZA ulazi u sastav DNA

BAZE: Purinske: ADENIN (A) i GUANIN (G)
Pirimidinske: CITOZIN (C), TIMIN (T), URACIL (U)

RNA – NEMA TIMINA (T), AUGC – baze u RNA
DNA – NEMA URACILA (U), ATGC – baze u DNA

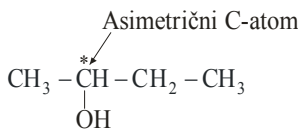
NUKLEOZID – se sastoji od BAZE i ŠEĆERA.

Nukleotidi su fosfatidni esteri nukleotida. Timin i Adenin povezuju se s dvije vodikove veze, Citozin i Guanin s tri vodikove veze. (Odnos A : T = 1 : 1, G : C = 1 : 1)

Hidrolizom nukleinskih kiselina nastaju tri vrste produkata: monosaharid, baza i fosfat.

OZNAČAVANJE APSOLUTNE KONFIGURACIJE ENANTIOMERA

Konfiguracija – respored atoma ili atomskih grupa u prostoru.
Pravila za određivanje apsolutne konfiguracije, npr. 2-butanol–



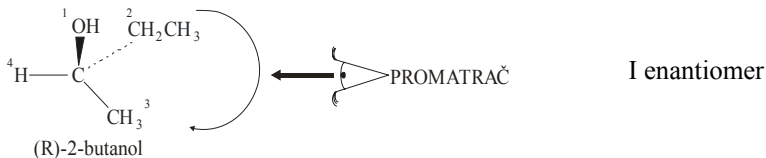
1. Na KIRALNOM (asimetričnom) C atomu odredi se prioritet grupa.

1. –OH
2. –CH₂CH₃
3. –CH₃
4. –H

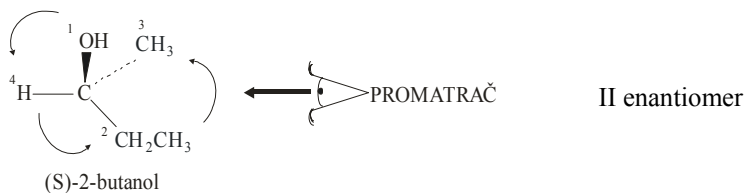
Prioritet se gleda prema **(Z)** atoma koji je na asimetričnom C atomu.

Akiralni C atom je atom koji je simetričan.

2. Molekula se promatra kroz središnji C atom u smjeru atoma koji je označen br. 4. (najmanji prioriter)



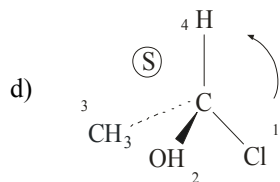
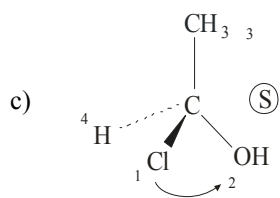
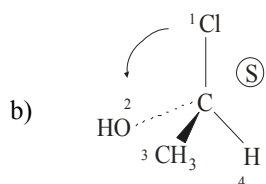
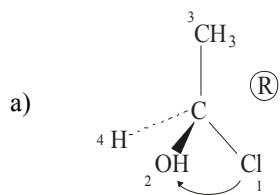
Grupe 1,2,3 poredane su u smjeru kazaljke na satu zato je oznaka enantiomera R. (od lat. rectus = desno)



⇒ ENANTIOMERI imaju ista fiz. svojstva: t_v , t_i , ρ , indeks loma, itd. Razlikuju se po zakretanju ravnine polarizirane svjetlosti. Grupe 1,2,3 poredane su suprotno od smjera kazaljke na satu, enantiomer će dobiti oznaku S. (od lat. sinister = lijevo)

Zadatak:

Koji su spojevi prikazani strukturama a), b), c), d) enantiomeri, a koji su identični?



Enantiomeri: a i b, a i c, a i d

Identični: b, c i d